



Structure cristallographique, électronique et magnétique de dépôts de platine sur du cobalt (hcp) monocristallin et de sandwichs Co/Pt/Co(hcp)

Antoine Barbier

► To cite this version:

Antoine Barbier. Structure cristallographique, électronique et magnétique de dépôts de platine sur du cobalt (hcp) monocristallin et de sandwichs Co/Pt/Co(hcp). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 1993. Français. NNT: . tel-00850628

HAL Id: tel-00850628

<https://theses.hal.science/tel-00850628>

Submitted on 7 Aug 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR EN

PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE ET DES MATÉRIAUX

par

Antoine BARBIER

*Structure cristallographique, électronique et
magnétisme de dépôts de platine sur du cobalt (hcp)
monocristallin et de sandwiches Co/Pt/Co(hcp)*

Soutenue le 19 Juillet 1993 devant la Commission d'Examen :

F. GAUTIER

(Président : Rapporteur interne)

G. TRÉGLIA

(Rapporteur externe)

G. KRILL

(Rapporteur externe)

C. GUILLOT

B. CARRIÈRE

(Directeur de thèse)

J. P. DEVILLE

La connaissance du réel est une lumière qui projette toujours quelque part des ombres. [...] Le réel n'est jamais "ce qu'on pourrait croire" mais toujours ce qu'on aurait dû penser. [...] Rien ne va de soi,. Rien n'est donné. Tout est construit.

Gaston BACHELARD
(1884-1962)
La formation de l'esprit scientifique, Vrin

REMERCIEMENTS

Mon travail de thèse a été réalisé en grande partie au sein du Groupe "Surfaces-Interfaces" de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (I.P.C.M.S).

Je tiens en premier lieu à remercier B.CARRIÈRE et J.P.DEVILLE pour leur accueil chaleureux. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, en accompagnant son évolution de leur expérience, de leur rigueur et de leurs conseils. Je leur sais gré aussi de leur patience et de la confiance qu'ils m'ont témoignée. J'espère m'en être montré digne.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Messieurs Francois GAUTIER, Guy TRÉGLIA, Gérard KRILL et Claude GUILLOT pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de cette thèse, en y apportant le concours de leur compétence.

Ma reconnaissance va aussi à l'ensemble de mes collègues techniciens, administratives, enseignants, chercheurs et doctorants du GSI et du GEMME grâce auxquels ces quatre années passées au Laboratoire auront été pour moi très agréables et enrichissantes. Une thèse est en bonne partie un travail d'équipe. Beaucoup à des titres divers ont su y contribuer. Qu'ils en soient chaleureusement remerciés.

Que Claude, R.BELKHOU, J.THIELE et N.BARRETT soient également remerciés pour leur accueil sympathique au LURE et pour leur aide. R.BAUDOING-SAVOIS et Y.GAUTHIER, même si nous sommes revenus bredouilles de certaines campagnes de manips, m'auront aussi beaucoup apporté par la pertinence de leurs commentaires scientifiques, et par leur amitié.

Je n'aurais garde d'oublier de remercier tous ceux que j'ai rencontrés au hasard des conférences et réunions, pour la qualité des discussions scientifiques et de leur accueil. Je pense ici notamment au petit groupe qui s'est organisé autour de la thématique "Alliages de surfaces et surfaces d'alliages", et en particulier à J.EUGENE qui en a été l'un des catalyseurs.

J'exprime aussi toute ma gratitude à Philippe TUREK et Daniel STOEFFLER ainsi qu'à tous ceux que j'ai cotoyés dans le cadre du Monitorat et qui m'ont aidé à découvrir l'Enseignement Supérieur.

Je pense enfin à toutes celles et ceux qui m'ont soutenu moralement, et je les remercie de leur patience devant mes absences, ma distraction, mes retards, mes oublis parfois, voire mes indécidatesses.

SOMMAIRE

	Page
I. Introduction	1
II. Croissance de couches ultraminesces	
II.1. Généralités	5
II.2. Le système Co-Pt	16
Bibliographie	22
III. Les méthodes d'analyse	
1. Caractérisation par spectroscopie d'électrons	27
1. L'analyse Auger (AES)	27
1. Généralités	27
2. Modélisation	40
2. Les pertes caractéristiques (EELS)	55
3. La photoémission (XPS-UPS)	61
2. Analyse structurale (LEED)	77
Bibliographie	85
IV. Dispositifs et modes opératoires	92
Bibliographie	116
V. Choix de l'approche expérimentale	117
VI. Résultats expérimentaux	
1. Croissance	121
1. Croissance du Pt sur le Co($10\bar{1}0$) à RT	122
2. Croissance du Pt sur le Co($10\bar{1}0$) à 300°C	158
3. Croissance du Pt sur le Co(0001) à RT	169
4. Croissance du Pt sur le Co($11\bar{2}0$) à RT	182
5. Synthèse	187

2. Recuits	190
1. Dépôts de Pt sur la face $\text{Co}(10\bar{1}0)$	191
2. Dépôts de Pt sur la face $\text{Co}(0001)$	220
3. Dépôts de Pt sur la face $\text{Co}(11\bar{2}0)$	228
4. Conclusion	232
3. Sandwiches	234
1 Problématique particulière	235
2. Sandwiches $\text{Co/Pt/Co}(10\bar{1}0)$	236
3. Sandwiches $\text{Co/Pt/Co}(0001)$	248
4. Conclusion	252
Bibliographie	253
VII. Conclusion	254

සරසවිය

Chapitre I

Introduction

පාඨකයාගේ සඳහා

Le développement de nouveaux matériaux pour l'enregistrement magnétique, permettant une intégration plus grande de l'information, est devenu, ces dernières années un enjeu décisif.

Jusqu'ici le stockage s'est fait grâce à des systèmes d'alliages binaires ou ternaires simples, ou encore grâce à des oxydes de métaux fortement magnétiques. Ces combinaisons reposaient plutôt sur une technologie empirique que sur des études fondamentales en amont.

Les progrès sont venus de l'extension aux métaux de la technique d'épitaxie par jets moléculaires, initialement développée pour l'élaboration de super-réseaux semi-conducteurs, en microélectronique. Les matériaux métalliques artificiels ainsi obtenus reposent sur l'arrangement régulier et contrôlé d'espèces atomiques dont les interactions magnétiques sont mises à profit.

Depuis quelques années, les super-réseaux et multicouches métalliques font l'objet d'un nombre croissant d'études visant à corrélérer leurs propriétés structurales et magnétiques, et par là, à définir le couple de métaux et l'arrangement les mieux adaptés au regard des propriétés magnétiques recherchées. Parmi les propriétés les plus étudiées, on peut citer l'anisotropie magnétocristalline et la magnétorésistance.

La compréhension des propriétés particulières de ces arrangements multicouches et super-réseaux métalliques a imposé que soient engagées parallèlement des études expérimentales et théoriques de la croissance de couches ultra-minces métalliques sur des substrats monocristallins.

Il s'agit de rechercher les conditions d'épitaxie et de stabilité des phases adsorbées, de caractériser la structure des interfaces, et corrélativement d'en étudier les propriétés magnétiques.

Cette approche, étendue aux sandwiches, et dans laquelle la température joue un rôle clef, fournit un cadre de modélisation qui doit faciliter l'analyse des propriétés observées dans les super-réseaux, et surtout ouvrir des pistes intéressantes en termes de conditions d'élaboration et de choix d'orientation cristallographique.

C'est dans ce contexte que se situe mon travail de thèse relatif à l'étude de la structure cristallographique, électronique et le magnétisme de dépôts de platine sur du cobalt monocristallin, et de sandwiches Co/Pt/Co.

Le choix de ce système repose sur la connaissance, au Laboratoire (Groupe de M.C.Cadeville), des propriétés structurales et magnétiques d'alliages à base de cobalt et de platine. Selon la démarche définie ci-dessus, la formation de l'interface Co/Pt(100) a d'abord été considérée (thèse de C.Boeglin). Les résultats obtenus de façon concomitante par le groupe d'IBM-Almaden, nous ont convaincus d'étendre notre approche aux interfaces formées par dépôt de platine sur le cobalt monocristallin, et aux sandwiches. J'ai choisi d'analyser plus particulièrement l'influence de l'orientation cristallographique du substrat et de la température.

Le Chapitre II du mémoire présente de façon plus complète le contexte de l'étude, du point de vue de la croissance et du magnétisme, et fait le point sur les connaissances acquises sur le système platine-cobalt, afin d'explicitier les objectifs de mon travail de thèse.

Dans le chapitre III, je rappelle les principes de base des techniques, le protocole expérimental et l'exploitation des résultats étant présentés en IV.

L'approche expérimentale respectée est exposée au chapitre V avant la présentation détaillée et la discussion des résultats structurées en trois parties, dans le chapitre VI :

1. Croissance du platine sur du cobalt hcp monocristallin
2. Effets des recuits sur des dépôts réalisés à température ambiante
3. Etude de sandwiches Co/Pt/Co.

La conclusion en VII résume l'apport des résultats obtenus au regard des questions initialement posées et souligne les prolongements qui pourraient être envisagés.



Chapitre II

Croissance et propriétés des couches
métalliques ultraminces

Le système Co-Pt



II.1. Généralités

II.1.1. Croissance de films minces

II.1.1.1 Aspect macroscopique

La croissance épitaxiale peut être décrite par des considérations thermodynamiques^[1]. Sparnaay a traité plus globalement la thermodynamique des surfaces^[2]. Lombardo et Bell^[3] ont mis l'accent sur les modèles décrivant l'adsorption sur des surfaces métalliques. La structure et les transitions de phases dans les dépôts ont été traitées par Persson^[4]. Pick^[5] a discuté les instabilités et les reconstructions de surface.

Forme d'équilibre : théorème généralisé de Wulff

Si, pour un cristal limité par j faces d'aires \tilde{A}_j ayant une distance h_j par rapport à un point de référence du cristal, on se place à température, pression, nombre de particules n et potentiel chimique μ fixés, on peut écrire l'enthalpie libre ΔG qui caractérise le système en fonction des grandeurs extensives \tilde{A}_j , n et des dérivées de G par rapport à ces grandeurs ; en particulier, on définit l'enthalpie libre spécifique de la surface \tilde{A}_j par $\sigma_j = \partial G / \partial \tilde{A}_j$ en supposant toutes les autres grandeurs constantes. A partir de la différentielle de V , on déduit celle de n , sachant que $n = V/v$ est le nombre d'atomes dans le cristal, v le volume d'un atome et V celui du cristal. L'équilibre thermodynamique étant atteint lorsque les dérivées partielles de ΔG par rapport à toutes les aires sont nulles, cette condition détermine donc aussi la forme d'équilibre du cristal. On obtient la relation suivante :

$$\sigma_1/h_1 = \dots = \sigma_j/h_j = \Delta\mu/2v$$

Pour un dépôt d'atomes de l'espèce A sur le cristal substrat S , une des faces du polyèdre sera en contact avec S et l'aire de l'interface sera \tilde{A}_{AS} . On peut alors définir l'enthalpie libre interfaciale σ_{AS} comme étant la somme des énergies libres σ_A et σ_S de A et S libres, diminuée de l'enthalpie libre d'adhésion β . Dans cette direction, la distance sera h_{AS} . En écrivant l'équilibre interfacial d'une part et l'équilibre des faces libres de A , comme la nullité des dérivées partielles de ΔG par rapport aux surfaces concernées, on aboutit au théorème de Wulff généralisé :

$$\sigma_1/h_1 = \dots = \sigma_j/h_j = (\sigma_{AS} - \sigma_S)/h_{AS} = (\sigma_A - \beta)/h_{AS} = \Delta\mu/2v$$

Une formulation de ce théorème à partir des tensions superficielles est aussi possible. Je développerai cette seconde possibilité d'approche macroscopique pour le cas des multicouches.

Discussion

Pour des valeurs de β allant de 0 à $2\sigma_A$, il y a passage de la croissance indépendante de A sur S à l'aplatissement du cristal A sur S pour obtenir la forme d'équilibre. Dès lors que $\beta > 2\sigma_A$, l'adhésion de A sur S vaut au moins celle de A sur A ; dans ce cas, il peut y avoir une croissance 2D.

Plus précisément, dans le cas d'une sursaturation de vapeur $\Delta\mu > 0$, ΔG admettra un maximum. Autrement dit, la croissance 3D sera spontanée à partir d'une taille critique atteinte par le cristallite. Cette barrière sera d'autant plus facilement franchie que l'adhésion et la sursaturation seront grandes.

Par contre, pour $\beta > 2\sigma_A$ avec $\Delta\mu$ constant, il existe une valeur critique $\Delta\mu_c = a^2(2\sigma_A - \beta) < 0$ à partir de laquelle on a condensation 2D, qui n'est cependant possible qu'à sous saturation ($\Delta\mu < 0$). A défaut, la croissance est 3D. Ainsi la croissance 2D est possible si $0 < \Delta\mu < \Delta\mu_c$.

II.1.1.2 Aspect microscopique

Cette approche développée par Stoeffler et Gautier [6-9] prend en compte la structure de bande "d" traitée soit en liaisons fortes par une méthode de récursion, soit selon le modèle de bandes rectangulaires de Friedel. Le souci de ce modèle est d'obtenir une approche plus microscopique en tenant compte de la structure électronique des atomes mis en jeu.

Définissons pour un adsorbat A et un substrat S les quantités suivantes :

$N_{A,S}$: Nombre d'atomes A, S ; N : nombre d'atomes d'interface ; $E^{\circ}_{A,S}$: Energie d'un atome A, S s'il est dans le volume ; $\gamma_{A,S,AS}$: tension superficielle par atome de surface ; n : le nombre de couches de A sur S ; γ_n : Energie gagnée/perdue par liaison établie entre couches successives (>0 perte d'énergie par étalement, <0 gain) ; γ'_n : comme γ_n mais pour l'interface, et si l'on considère exactement n couches déposées, alors $N_A = nN$; l'énergie du système sera :

-A partir de S :

$$E_1 = N_S E^{\circ}_S + N \gamma_S + N_A E^{\circ}_A + N \gamma_n$$

-A partir de A, si la couche est infiniment mince et que l'on a négligé les termes de surface :

$$E_2 = N_A E^{\circ}_A + N_S E^{\circ}_S + N \gamma_A + N \gamma'_n$$

Dans la limite macroscopique ($n \rightarrow \infty$), on doit avoir :

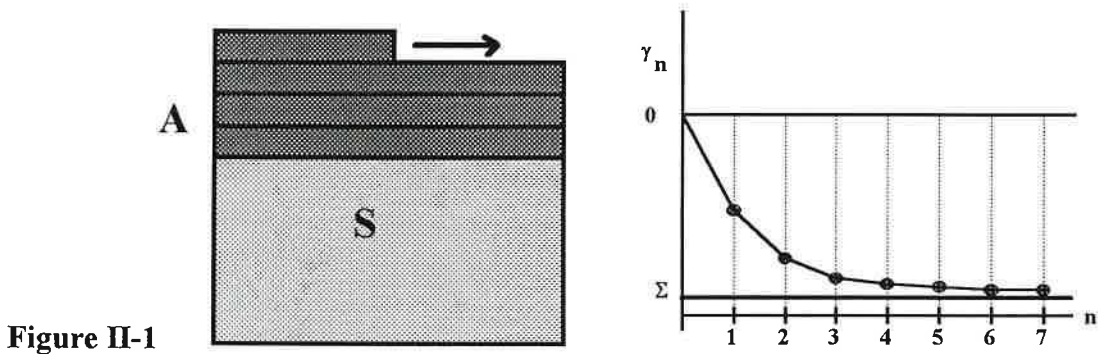
$$E = N_S E^{\circ}_S + N_A E^{\circ}_A + N \gamma_S + N \Sigma = N_A E^{\circ}_A + N_S E^{\circ}_S + N (\gamma_A + \gamma_{AS})$$

où Σ est l'énergie d'étalement ($\Sigma = \gamma_A + \gamma_{AS} - \gamma_S$) ; ainsi $\gamma_{\infty} = \Sigma$ et $\gamma'_{\infty} = \gamma_{AS}$. Selon le signe de γ_n , le système aura tendance à s'étaler ou non. Cette quantité pouvant varier pour chaque couche déposée, on pourra avoir des changements de tendance (passage de l'étalement aux îlots) avec l'épaisseur déposée. Ceci tout comme l'approche macroscopique permet de prévoir 3 modes de croissance, détaillés dans le paragraphe suivant, lorsqu'il n'y a pas d'interdiffusion.

II.1.1.3 Modes de croissance :

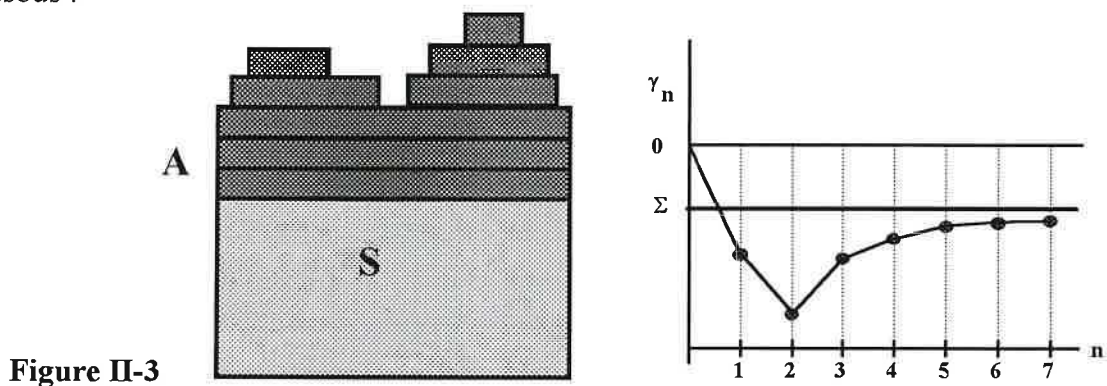
Croissance de type Franck van der Merwe

C'est le type "couche par couche", c'est à dire qu'une nouvelle couche ne démarre qu'après la complétion de la précédente. Pour que ce mode se réalise, il faut que tous les γ_n soient négatifs, c'est à dire que pour chaque couche le système ait tendance à s'étaler. De plus, il faut que γ_{n+1} soit inférieure à γ_n pour assurer le mouillage des couches successives. Ces conditions sont illustrées sur les figures ci-dessous. Une condition équivalente est que $\Delta\mu$ soit négatif quel que soit le nombre d'atomes évaporés, ce qui assure le gain de stabilité pour le système avec les couches successives. Des exemples, désormais académiques, de ce mode sont Co/Cu(100) [10], Au/Pt(001) [11].



Croissance de type Stranski-krastanov

Pour ce mode, la croissance est initialement couche par couche, puis il y a formation de cristallites tridimensionnels. Dans ce cas, tous les γ_n sont négatifs (ou $\Delta\mu < 0$), avec $\gamma_{n+1} < \gamma_n$ pour un nombre de couches données, puis $\gamma_{n+1} > \gamma_n$ ($\Delta\mu$ augmente) ; le mouillage n'est alors plus assuré pour les couches successives : le système ne gagne plus d'énergie en s'étalant, ce qui se traduit par la formation d'amas. C'est le mode de croissance de Co/Cr(110)[12] et AgBr/NaCl(001)[13] (figure II-2). Ce mode est illustré par la figure II-3 ci-dessous :



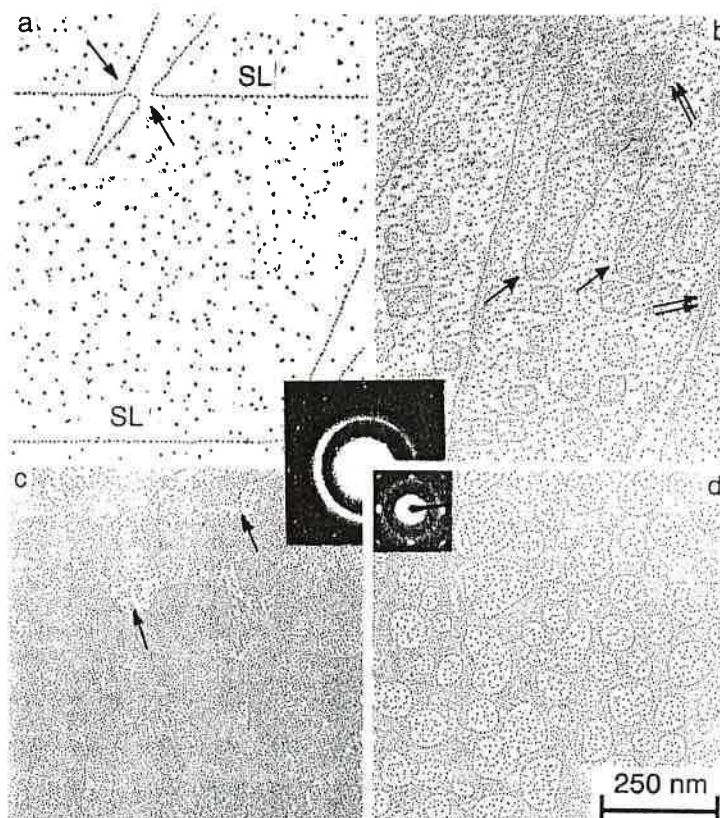


Figure II-2 : Les différentes étapes de la croissance de AgBr sur NaCl à 250°C : (a) surface de NaCl clivée ; (b) Croissance d'îlots 2D pour 0.3ML ; (c) formation de la monocouche (0.9ML) ; (d) Nucléation 3D pour 3ML [H.Haefke, *Surf. Sci. Lett.* 275, p.L702 (1992)]

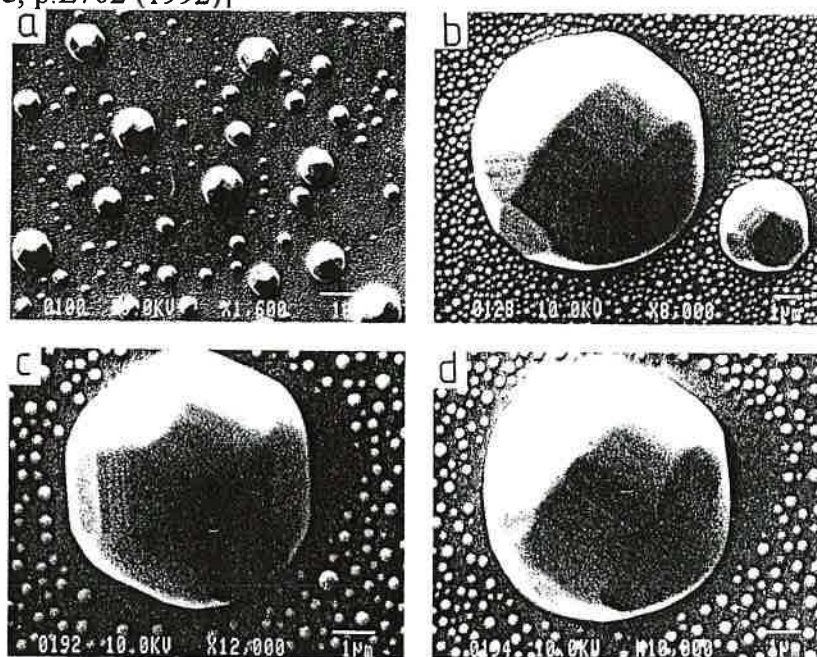
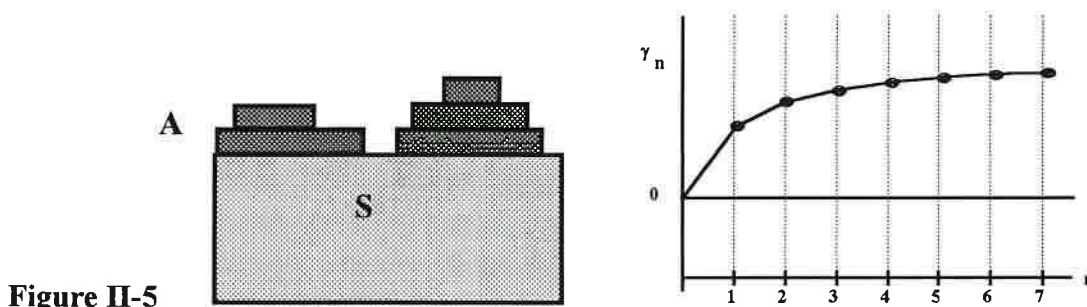


Figure II-4 : Micrographes de Bi sur W(110). (a) Vue d'ensemble ; (b) 2 cristaux particuliers ; (c) et (d) après recuit. [A.Pavlovska, D.Dobrev et E.Bauer, *Surf. Sci.* 286, p.176 (1993)]

Le mode Volmer-Weber

Tous les γ_n sont positifs avec $\gamma_{n+1} > \gamma_n$ et $\Delta\mu$ devient positif avant que la première couche ne soit complète. En d'autres termes, il y a formation d'amas plutôt que de couches car quelle que soit la couche, l'étalement est défavorable. La forme des amas peut être très variable et spectaculaire^[14] (figure II-4).



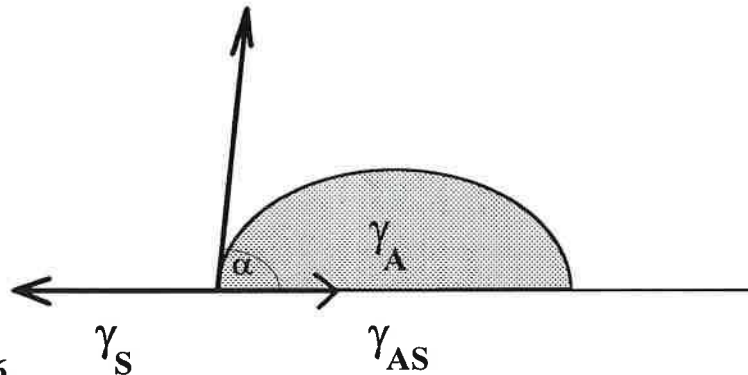
Formation d'un alliage :

Dans de nombreuses situations, il y a interdiffusion des atomes adsorbés et des atomes du substrat. En particulier, pour la croissance de terres rares sur métaux de transition, cette interdiffusion peut avoir lieu à température ambiante comme par exemple pour le système Yb/Pd(111)^[15]. Plus généralement, on peut provoquer l'interdiffusion par croissance à température supérieure à l'ambiante ou recuit de dépôts réalisés à l'ambiante. De tels processus peuvent conduire à la formation d'alliages de surface^[16,17].

Avant de considérer le cas des multicouches, soulignons que la littérature relative aux mécanismes de croissances est très riche tant du point de vue expérimental que théorique. Ainsi, Argile et Rhead ^[18] ont rassemblé des données relatives à divers systèmes pour la période 1968-1988. Différents modèles et simulations ont été proposés récemment^[19-38].

II.1.2. Les multicouches

Afin d'évaluer les possibilités de réaliser une multicouche pour un système donné, Bauer et Van der Merwe ont développé un modèle phénoménologique^[39-41] qui prend en compte les contraintes lors de l'épitaixie. L'adsorbat A, posé sur le substrat S, est en équilibre thermodynamique avec sa phase vapeur. Ce modèle est basé sur les tensions de surface (γ_S pour le substrat S et γ_A pour l'adsorbat A) et d'interface γ_{AS} qui sont liées par $\gamma_S = \gamma_{AS} + \gamma_A \cdot \cos \alpha$ ^[42]. Le mouillage est parfait lorsque $\alpha=0$ (figure ci-dessous).



Le calcul exact des possibilités liées à un système particulier est possible si l'on connaît le terme d'interface γ_{AS} , ce qui n'est pas le cas que pour quelques systèmes.

Cependant, il ressort de ce modèle que deux paramètres sont phénoménologiquement importants pour la détermination des possibilités de mouillage de A/S et de S/A et donc aussi pour l'évaluation de la possibilité de réaliser un superréseau :

- (i) Le désaccord de maille $r_{AS} = r_A/r_S$ entre les deux réseaux.
- (ii) Le rapport des tensions de surface $\Gamma_{AS} = 2 \cdot |\gamma_S - \gamma_A| / (\gamma_A + \gamma_S)$

Par comparaison avec des situations connues, les auteurs prévoient une possibilité de réaliser la multicouche ou/et le superréseau si $\Gamma < 0.5$ et $r < 1$ ou $r > 1.15$.

Si l'on considère des faces équivalentes pour le Co (hcp) et le Pt (fcc), le paramètre de maille du cobalt restera toujours nettement inférieur à celui du platine. Ainsi la condition $r < 1$ semble toujours réalisée. Les tensions de surface ne sont pas tabulées pour beaucoup de matériaux et de températures mais sont proches pour le système considéré (à $T = 298.2K$, $\gamma_{Co} = 2709 \text{ Jm}^{-2}$ et $\gamma_{Pt} = 2691 \text{ Jm}^{-2}$)^[43], ce qui entraîne une valeur de Γ très faible ; nous sommes encore dans les conditions énoncées par le critère.

Il ressort de cette discussion que le cobalt peut mouiller le platine et inversement. A partir de là, il apparaît qu'il est possible a priori de réaliser des superréseaux Co-Pt.

II.1.3. Diffusion-ségrégation en surface

Les trois premiers modes de croissance décrits précédemment supposent qu'il n'y a pas d'interdiffusion entre l'adsorbat A et le substrat S. Or dans le cas général, pour les métaux, de tels effets existent et ceci d'autant plus que l'on se place à des températures élevées. Je vais présenter une approche assez élémentaire de ces phénomènes en insistant sur les paramètres phénoménologiques qui interviennent.

L'interdiffusion modifie la composition des premières couches de la surface de l'échantillon. Les proportions sont fortement conditionnées par la nature du dépôt, l'épaisseur d'adsorbat déposée et la température. Elle est, de plus, fortement influencée par les moteurs du phénomène de ségrégation d'équilibre détaillés ci-après.

Tension de surface [44]

Pour deux éléments de nature chimique différente et pour une orientation donnée, c'est l'élément qui possède la tension de surface minimale qui aura tendance à se placer en surface, pour minimiser l'énergie totale du système dans la situation d'équilibre.

Effet de taille [45,46]

En considérant les contraintes élastiques introduites par la taille des atomes, il ressort que c'est l'élément minoritaire du système, s'il a la taille la plus grande, qui ségrège à la surface. Cet effet, vrai pour l'équilibre, agit de façon plus complexe lors de la diffusion de sorte qu'une conclusion simple par rapport à son influence n'est pas évidente.

Les interactions de paires [9]

Si nous considérons les énergies d'interaction de paires d'atomes de même nature (V_{AA} et V_{SS}) ou de nature différente (V_{AS}), des critères simples permettent d'indiquer qualitativement les tendances suivies par le système (pour déterminer l'équilibre thermodynamique) en fonction du signe de l'interaction de paires effective V_{eff} ($=V_{AA}+V_{SS}-2V_{AS}$) :

- Si $V_{eff} > 0$, alors il est en moyenne plus favorable, pour le système, de former un alliage. **C'est le cas pour le système Co-Pt.**

- Si $V_{eff} < 0$, la ségrégation (démixion) est favorisée.

La tendance à l'ordre (respectivement démixion) en volume favorise la ségrégation de l'élément majoritaire (respectivement minoritaire) à la surface et donne un profil de concentration

oscillant (respectivement monotone).

C'est globalement la compétition entre ces trois effets qui détermine le comportement du système. Pour le système platine-cobalt, la différence de tension superficielle étant négligeable, c'est donc essentiellement la compétition entre effet de taille (favorisant la ségrégation du platine minoritaire) et effet d'ordre (favorisant la ségrégation du cobalt, l'élément majoritaire) qui régit la ségrégation. Comme dans le cas de Pt-Ni, elle dépendra fortement de l'orientation de la surface. Compte tenu de tous ces paramètres il n'est pas possible de prédire directement, à partir d'un paramètre pris isolément, le comportement d'un système vis à vis des processus de ségrégation (équilibre) ou de diffusion (cinétique). En se limitant aux effets décrits ci-dessus, des modélisations sont possibles.

Modélisation

La structure électronique d'un alliage binaire peut se décrire en liaisons fortes [47]. En négligeant la dégénérescence des orbitales "d", l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_n \sum_i |n\rangle p_n^i \varepsilon_i \langle n| + \sum_n \sum_{m \neq n} |n\rangle \beta_{nm} \langle m|$$

où p_n^i est le nombre d'occupation du site n (1=occupé, 0=non occupé) pour un atome de l'espèce i . ε_i est l'énergie du niveau "d" pour un atome de type i et β_{nm} est l'intégrale de saut, supposée indépendante de la nature des atomes (i) et des sites (n et m) ce qui revient à négliger le désordre non diagonal.

Sur cette base F.Ducastelle, B.Legrand et G.Tréglia ont développé un modèle [48] (TBIM : *Tight Binding Ising Model*) qui prend en compte la géométrie et le nombre de sites inéquivalents en surface dans les alliages binaires à base de métaux de transition. Cet hamiltonien s'écrit (en ne tenant pas compte de la dégénérescence des orbitales "d"):

$$H' = \underbrace{\sum_n \sum_i |n\rangle p_n^i (\varepsilon_i - \bar{\sigma}) \langle n|}_{H_{conf}} + \underbrace{\sum_n \sum_{m \neq n} |n\rangle \beta_{nm} \langle m| + \sum_n \sum_i |n\rangle p_n^i \bar{\sigma} \langle n|}_{\bar{H}}$$

Dans cette expression, $\bar{\sigma}$ représente le potentiel effectif ; il caractérise le système complètement désordonné. Seul l'hamiltonien H_{Conf} dépend de la configuration du système. Moyennant une approche en perturbation, il peut se mettre sous la forme d'un hamiltonien de type Ising. L'hamiltonien \bar{H} est une constante par rapport aux espèces et par rapport aux sites. Le terme d'énergie élastique (effet de taille) est alors ajouté. Ce terme est indispensable si la

différence des tailles des atomes est grande. A partir de cette description, la minimisation de l'énergie libre en fonction du site et de l'espèce mène à la situation thermodynamique la plus stable (équilibre de ségrégation).

Par un traitement de l'hamiltonien en champ moyen, on arrive à un ensemble d'équations sur les concentrations par plan C_p autocohérentes, non linéaires et couplées entre elles où p indexe le numéro du plan concerné. L'ensemble des C_p détermine le profil de concentration dans l'échantillon à partir de la surface.

L'évolution temporelle des $C_p(t)$, à une température donnée, est prise en compte dans un modèle cinétique (KTBM : *Kinetic TBIM*) évaluant les flux d'entrée et de sortie par plan *via* une équation pilote intégrant aussi des fréquences de saut d'un plan à l'autre. Celles-ci se déduisent à partir du modèle précédent. Pour faire le lien avec le système réel, on impose que l'état d'équilibre thermodynamique est un état stationnaire du système. Cela introduit une barrière de potentiel de surface (entre les plans $p=0$ et $p=1$) différente des potentiels entre les plans suivants (p et $p+1 > 1$) et dont la hauteur varie au cours du temps. La conservation de la matière est assurée sauf peut être, localement, à l'interface avec le volume^[49] (limite finie pour un solide infini).

Nous allons, certes, considérer les effets de la température dans ce travail de thèse mais l'intérêt principal du système cobalt-platine réside dans ses possibilités d'application pour l'enregistrement magnétique. Plus généralement, l'objectif du programme sur la croissance des couches ultraminces métalliques vise à corrélérer structure et magnétisme de surface.

II.1.4. Magnétisme et surface

Des descriptions du magnétisme de surface ont été données, par différents auteurs^[9,50], la problématique fondamentale↔applications étant décrite dans différents articles de revue^[51,52].

Le critère de Stoner dit qu'il y a magnétisme lorsque le produit de l'intégrale de corrélation et d'échange par la densité d'états est supérieur à 1. Théoriquement, parmi les métaux de transitions, seuls le Fe, le Ni et le Co sont magnétiques.

Cependant, sous l'effet des liaisons coupées en surface, la bande de valence se rétrécit. Ce fait entraîne une modification importante de la densité d'états au niveau de Fermi. Ainsi les métaux de transition présentent une aimantation plus importante en surface. La perturbation due à la présence de la surface, notamment par les oscillations de Friedel, peut entraîner une

instabilité du paramagnétisme. Ainsi certains métaux de transition, comme le vanadium, non magnétique en volume, peuvent présenter un moment magnétique en surface ou en couche mince.

Le volume atomique intervient de façon décisive dans l'intégrale d'échange et de corrélation. On comprend à partir de là que la structure cristallographique dans laquelle se trouvent les atomes est déterminante pour leurs propriétés magnétiques. Ainsi, dans le cas d'épitaxie ou de phases métastables, on peut espérer des propriétés magnétiques nouvelles. Ceci souligne en particulier l'importance d'une bonne détermination de la structure pour la compréhension des propriétés magnétiques.

Pour les métaux de transition (ou dans les alliages), nous sommes dans une situation de couplage faible ($|\beta_{AS}| \leq |\beta_{SS}|$). Par conséquent, les transferts de charges restent limités et affectent essentiellement les niveaux de l'adsorbat (en théorie, ils sont souvent pris comme nuls).

Les propriétés magnétiques dans les couches minces, interfaces et multicouches et/ou superréseaux sont de deux types :

(i) propriétés intrinsèques au système :

- * L'anisotropie magnétique est associée à l'énergie liée à une orientation particulière du moment magnétique par rapport aux axes cristallographiques.

- * La magnétostriction représente les modifications élastiques d'un corps sous l'effet d'un champ magnétique.

- * Le couplage magnéto-optique est dû au couplage entre le spin et la polarisation induite par la charge dans un processus de type spin-orbite.

(ii) propriétés dues au transport des charges

- * La magnétorésistance provient de la variation de la résistance de l'échantillon en fonction du champ appliqué. Une des explications les mieux admises consiste à admettre que les électrons sont diffusés différemment selon leur spin, ce qui revient à dire que le libre parcours moyen est dépendant du spin. Ce type de propriétés est particulièrement étudié pour les multicouches Co/Cu, Fe/Cu et Ni/Cu[53-58].

- * Le couplage d'échange entre couches provient de l'influence mutuelle des couches magnétiques présentes dans une multicouche. Des comportements assez complexes en fonction de l'élément non magnétique et des épaisseurs sont observés et modélisés, comme par exemple sur le système Fe/Cr [59-66].

II.2. Le système Co-Pt

Jusqu'au début des années 80, ce système présentait essentiellement un intérêt métallurgique, le magnétisme de certains alliages étant aussi connu^[67]. A partir de 1987, des propriétés magnétiques intéressantes ont été mises en évidence, justifiant un intérêt sans cesse grandissant tant pour des études d'alliages, de couches minces ou de multicouches et/ou superréseaux.

Les études antérieures à mon travail, peuvent être regroupées en trois rubriques : alliages, couches minces, superréseaux et multicouches.

II.2.1. Alliages

Depuis 1967^[68], on sait que les alliages à base de métaux de transition (MT), à bande de valence 5d (paramagnétique) et de MT à bande de valence 3d (ferromagnétiques) ont des propriétés magnétiques intéressantes. En particulier, les alliages MT/Pt avec moins de 1% de MT présentent des moments magnétiques géants sur les MT 3d^[69]. Cependant, les comportements magnétiques peuvent être très différents, même si la structure est la même comme pour TiPt_3 et VPt_3 , le premier étant paramagnétique et le second ferromagnétique. La nature des éléments n'est pas forcément déterminante non plus ; ainsi, le CrPt_3 est anti-ferromagnétique et le CrPt est ferromagnétique.

Le système Co-Pt en tant qu'alliage est un système simple, puisque binaire, et présente des interactions magnétiques fortes (grandes valeurs de température de Curie) ce qui permettait à priori de mettre en évidence l'interdépendance entre ordre structural et magnétisme. Dans son travail, C.Leroux^[70,71] a établi, par des mesures et une analyse fine de la résistivité, un diagramme de phase très détaillé incluant les températures d'ordre chimique, magnétique et structurale. Il apparaît ainsi que les propriétés magnétiques et structurales sont très intimement liées. D'autre part, trois alliages ordonnés ont été mis en évidence : Co-Pt(Tétragonal $L1_0$), CoPt_3 (Cubique $L1_2$) et Co_3Pt (Cubique $L1_2$). Les deux premiers sont ferromagnétiques à basse température et paramagnétiques à haute température. L'alliage Co-Pt est un aimant puissant ($H_c=5000\text{œ}$) dans sa phase ordonnée ; il présente de plus une forte anisotropie perpendiculaire aux plans purs. C.Leroux avait noté la grande diversité de microstructures présentes dans les différents alliages. L'intervention d'interactions triplet et quadruplet ainsi que la présence d'un moment sur le platine sont nécessaires pour expliquer l'asymétrie du diagramme de phase ; une autre possibilité aurait été de considérer des interactions de paires dépendantes de la concentration. Le moment induit sur le platine vaut environ $0.25\mu_B$.

Une autre étude sur l'alliage particulier $\text{Co}_{46}\text{Pt}_{54}$ et sur des alliages FePd de composition quasi-équiatomique a été réalisée par Maykov et coll.[72] qui ont noté que l'anisotropie admettait un maximum pour des compositions équiatomiques. D'autre part, il montra que l'anisotropie varie comme le carré du paramètre d'ordre à grande distance et qu'elle est une fonction linéaire du facteur de tétragonalisation du réseau $(1-c/a)$. Il a aussi établi que la variation de la température de Curie, avec le paramètre d'ordre, pouvait être décrite qualitativement avec un modèle d'interaction de paires.

Plus récemment A.Kootte et coll.[73] se sont intéressés d'un point de vue théorique à la structure électronique des alliages ordonnés Co-Pt, CoPt_3 et Co_3Pt . Ils ont montré la présence d'un faible transfert de charge du cobalt vers le platine (<0.2 électrons) dans les trois alliages et une polarisation de spin du platine due à l'hybridation seule. Par une description du magnétisme par l'hamiltonien d'Heisenberg, ils ont déterminé un caractère ferromagnétique pour les trois alliages : ainsi, pour tous les alliages considérés, le moment porté par le cobalt croît et de plus le platine acquiert un moment magnétique. A partir de cette description, il ont retrouvé les températures de Curie expérimentales. D'autre part, des calculs ab initio ont mis en évidence une très forte hybridation $\text{Co}3d\text{-Pt}5d$. A partir de cette théorie, les moments atomiques sont très voisins pour les trois alliages.

De ces différentes contributions, il ressort que la tétragonalisation est un facteur clé dans ce système. Ainsi paraît-il intéressant de considérer des situations hexagonales.

Une autre approche récente des alliages revient à étudier la structure et les profils de concentration à la surface. Le groupe de R.Baudoing-Savois et coll.[74,75], en particulier, développe expérimentalement par des expériences en LEED dynamique cette approche depuis quelques années. Ce type d'études est abordé plus théoriquement par Trégliat et Legrand[76,77]. D'autres groupes[78,79] ont abordé récemment ce type d'études par diverses méthodes. Retenons les résultats[74,75] relatifs au système Co-Pt :

* Pour l'alliage $\text{Pt}_{80}\text{Co}_{20}(111)$, la présence d'un premier plan exclusivement de platine à la surface a été mis en évidence.

* Pour l'alliage $\text{Pt}_{25}\text{Co}_{75}(110)$ la situation est inversée : c'est un plan pur de cobalt qui se trouve en surface. Notons que cette face est peu dense et que la concentration en platine est faible par rapport au cas précédent. La comparaison des deux situations est donc délicate. Cependant les mêmes auteurs ont étudié plus systématiquement le système Pt-Ni pour différentes concentrations, le résultat important qui en ressort est l'inversion de ségrégation en fonction de la face : (110) ou (111).

* Les profils de concentration sont oscillants selon z dans les deux cas.

Il sera intéressant de comparer en fonction de l'orientation, le comportement des alliages massifs avec celui des alliages de surface obtenus par recuit de dépôts de platine sur le cobalt monocristallin.

Enfin, tout récemment, le cas d'alliages construits artificiellement^[80,81] par des techniques MBE a été considéré. L'avantage de ce procédé est de pouvoir imposer la stoechiométrie. Ces études montrent qu'une grande partie de l'anisotropie magnétique est due à l'hybridation des niveaux $Pt5d$ et $Co3d$. Les propriétés magnétiques, grâce auxquelles l'enregistrement magnéto-optique sur de tels matériaux est possible, semblent être meilleures que dans le cas des multicouches de même composition moyenne. La stabilité et la facilité de fabrication de ces matériaux en font les candidats les plus intéressants potentiellement pour les applications magnéto-optiques. Ces systèmes sont très proches par leur texture et leurs propriétés, des multicouches.

Dans mon travail de thèse je considérerai des recuits de dépôts réalisés à température ambiante, conduisant à la formation d'alliages à l'interface. J'analyserai nos résultats, à la lumière des tendances qui se dégagent des études sur les alliages volumiques.

II.2.2. Couches minces

Les premières études sur les couches ultra-minces ont porté sur la formation des interfaces $Co/Pt(100)$ ^[82-85] et $Co/Pt(110)(1 \times 2)$ ^[86].

Dans le premier cas, $Co/Pt(100)$, l'étude a été réalisée au laboratoire par C.Boeglin pour son travail de thèse. La croissance est proche d'un mode couche par couche, à température ambiante, avec une interface faiblement diffuse. Aucune épitaxie n'a été mise en évidence par LEED à l'ambiante. La variation de la forme des raies Auger basse énergie du platine traduit la présence d'un moment induit sur le platine d'interface. Une analyse RHEED a montré que le film de cobalt était polycristallin. Par des recuits à des températures modérées ($300^{\circ}C < T < 400^{\circ}C$), un meilleur ordre structural (1×1) accompagné de diffusion a été observé ainsi que la formation d'un alliage superficiel dont les paramètres correspondent à une stoechiométrie de Co_3Pt .

L'étude sur l'interface $Co/Pt(110)(1 \times 2)$ (dépôts à 100K) fournit des conclusions similaires : croissance proche d'un mode couche par couche, avec remplissage préliminaire des rangées manquantes du substrat dues à la reconstruction ; perte du diagramme de diffraction ; moment induit sur le platine d'interface. Après recuit, un gain d'ordre structural avec diffusion est également observé mais la reconstruction (1×2) ne réapparaît plus.

L'interface Co/Pt(111) a été étudiée récemment^[87] via la fabrication d'un "coin" (wedge), avec de 0 à 9ML de cobalt pris en sandwich dans du platine. La croissance du cobalt, réalisée dans des conditions de MBE, sur le monocristal de Pt(111), est épitaxiale selon la direction (111) mais incohérente. Au delà de 2ML, une surstructure d'ordre six caractéristique du paramètre du cobalt apparaît en LEED. L'analyse portait aussi sur les propriétés magnétiques (effet KERR). Ces auteurs ont montré la présence d'une anisotropie perpendiculaire jusqu'à une épaisseur extrapolée de 15ML de Co. La coercivité est maximale pour 1.5ML de Co. L'effet Kerr évolue linéairement avec l'épaisseur de Co déposée. Cependant l'extrapolation à 0ML de Co montre la présence d'un moment sur les atomes de Pt.

Dans ma thèse, j'ai considéré des dépôts de platine sur du cobalt monocristallin selon plusieurs orientations de densité différentes. Cette étude constituera donc une situation inverse de celles que je viens d'exposer, l'objectif étant une meilleure compréhension de la fabrication des superréseaux. Ainsi l'étude de la croissance du platine sur le cobalt est logique. Il sera intéressant de voir si les mêmes tendances (épitaxie ou non, amélioration de l'ordre...) en fonction de la densité du substrat se dégagent.

Notons aussi l'étude très récente de W.Weber sur l'interface Pt/Co(0001)^[88] mettant en évidence par UPS et par photoémission résolue en spin la présence d'états d'interface et d'un moment induit sur le Pt via le déplacement spin dépendant du pic Pt5d dans la bande de valence. Ces auteurs ont conclu à un mode de croissance couche par couche sur la base de l'évolution du signal Auger de la transition $Co_{L_{VV}}$. Je reviendrai sur ce point lorsque je présenterai mes résultats sur cette interface.

Enfin une étude d'un tout autre type a été menée par J.Liu et coll.^[89] visant à déterminer les énergies de liaison entre les atomes de platine et de cobalt en position de "coin" par des techniques de mesure d'énergies cinétiques des atomes désorbés sous laser pulsé. L'énergie de liaison du Co dans l'alliage Co_3Pt ordonné ou non serait de 0.65eV plus élevée que pour du Co métal tandis qu'elle est de 0.1eV plus faible pour le Pt. Ce qui veut dire que l'énergie de site du cobalt est beaucoup plus faible dans l'alliage que dans du cobalt pur tandis que pour le platine l'énergie de site est un peu plus élevée dans l'alliage par rapport au platine volumique.

Ce dernier résultat impliquerait, lors des dépôts de platine sur le cobalt, une forte tendance à l'alliage pour le cobalt mais pas pour le platine. Au travers des études de croissance et de recuits, nous verrons comment le système s'accommode de cette compétition.

II.2.3. Multicouches et superréseaux

La propriété essentielle recherchée dans ces systèmes est une forte anisotropie magnétique perpendiculaire au plan des couches, permettant des enregistrements magnéto-optiques.

L'existence d'une anisotropie magnétique perpendiculaire importante dans l'alliage CoPt a naturellement conduit à la réalisation de multicouches Co-Pt. Ainsi, depuis la première observation de l'anisotropie dans des multicouches Co-Pd par Garcia^[90], de nombreuses études ont été réalisées sur le système Co-Pt^[91-108]. Je me limiterai à dégager les propriétés essentielles qui ont été mises en évidence :

➔ Les propriétés magnétiques sont reproductibles et très différentes selon l'orientation de croissance choisie^[91,93,97,100]. Pour une multicouche ($3.2\text{\AA}\text{Co}/16.7\text{\AA}\text{Pt}$), l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan pour une croissance selon $[111]\text{Pt}$, dans le plan pour $[100]\text{Pt}$ et intermédiaire pour $[110]\text{Pt}$. La qualité structurale dépend fortement de l'orientation : les interfaces selon $[111]\text{Pt}$ sont les moins bien définies (diffusion ou nombreux défauts)^[93,100]. Il ressort de ces résultats que l'anisotropie d'interface n'est pas un scalaire.

➔ La coercivité de la multicouche dépend du buffer^[91,96,101,102].

➔ La présence d'un moment induit sur le Pt a été mise en évidence tant expérimentalement par MXD^[94,106] que théoriquement par LMTO. Dans une première étude, Ebert et coll. ont montré que ce moment atteignait $0.2 \mu_B$ pour une multicouche (2 plans Co - 4 plans Pt). Le couplage entre les atomes de platine et de cobalt est de type ferromagnétique^[106]. Remarquons que les moments mesurés sont supérieurs à ceux donnés par le calcul.

➔ L'anisotropie magnétique perpendiculaire est maximale pour des épaisseurs de cobalt de l'ordre de 1 à 2ML^[94,100]. Pour des épaisseurs de platine supérieures à 4ML, le couplage entre les couches de cobalt devient insignifiant^[100]. Pour des multicouches minces (<10 périodes de $\text{Co}3\text{\AA}/\text{Pt}10\text{\AA}$), le cycle d'hystérésis est carré. La structure est périodique mais souvent de type colonnaire^[93].

➔ L'aimantation à saturation dans les multicouches est supérieure à celle du cobalt pur due à la présence du moment induit sur le platine^[91].

→ Des cycles d'hystérésis plus carrés peuvent être obtenus en modulant les épaisseurs de Pt intercalaires d'une période à la suivante^[92].

→ L'aimantation est quasiment indépendante de la température dans la gamme 5 à 300K^[101,102]

Finalement, à partir de toutes ces données, il ressort que l'origine et la dépendance de l'anisotropie perpendiculaire selon les paramètres évoqués pour ce système sont toujours assez mal comprises. Il est cependant clair qu'elle dépend étroitement de la structure cristallographique et de la densité de l'orientation choisie.

Il s'avérera intéressant à partir de l'étude de dépôts de platine sur le cobalt monocristallin, de faire le parallèle avec l'état des connaissances sur les multicouches et superréseaux.

Références du chapitre II

- [1] R.Kern, Bulletin de Minéralogie 101, p.202 (1978)
- [2] M.J.Sparnaay, *Surf. Sci. Reports* 4, p101 (1984)
- [3] S.J.Lombardo et A.T.Bell, *Surf. Sci. Reports* 13, p.1 (1991)
- [4] B.N.J.Persson, *Surf. Sci. Reports* 15, p.1 (1992)
- [5] S.Pick, *Surf. Sci. Reports* 12, p.101 (1991)
- [6] D.Stoeffler, Rapport de DEA, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1989)
- [7] D.Stoeffler et F.Gautier, *Surf. Sci.* 251/252, p.31 (1991)
- [8] F.Gautier et D.Stoeffler, *Surf. Sci.* 249, p.265 (1991)
- [9] F.Gautier, Cours de l'école d'été d'Aussois sur les multicouches métalliques (1989)
Materials Science Forum Vol 59/60 (1990)
- [10] L.Gonzales, *Phys. Rev. B* 24, p.3245 (1981)
- [11] J.W.A.Sachtler et G.A.Somorjai, *Surf. Sci.* 110, p.19 (1981)
- [12] O.Heckmann, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (1989)
- [13] H.Haefke, *Surf. Sci.* 275, p.L707 (1992)
- [14] J.Zhang, B. Heinrich et K.Colbow, *Surf. Sci.* 286, p.327 (1993)
- [15] E.Beaurepaire, B.Carrière, P.Légaré, G.Krill, C.Brouder, D.Chandesris et J.Lecante, *Surf. Sci.* 211/212, p.448 (1989)
- [16] T.Gourieux, Thèse de doctorat, Université Nancy I (1990)
- [17] R.Belkhou, Thèse de doctorat, Université Paris XI (Orsay 1993).
- [18] C.Argile et G.E.Rhead, *Surf. Sci. Report* 10, p.277 (1989)
- [19] H.-J.Gossmann et G.J.Fisanick, *Surf. Sci. Let.* 244, p.L117 (1991)
- [20] J.I.Siepmann et M.Sprk, *Surf. Sci. Let.* 279, p.L185 (1992)
- [21] J.Villain, A.Pimpinelli, L.Tsang et D.Wolf, *J.Phys. I France* 2, p.2107 (1992)
- [22] A.Pimpinelli, J.Villain et D.Wolf, *J.Phys. I France* 3, p.447 (1993)
- [23] J.Villain, A.Pimpinelli et D.Wolf, *Comments Cond. Mat. Phys.* 16, p.1 (1992)
- [24] D.R.Eisner et T.L.Einstein, *Surf. Sci. Let.* 286, p.L559 (1993)
- [25] N.Memmel, G.Rangelov et E.Bertel, *Surf. Sci.* 285, p.109 (1993)
- [26] E.Vives et P.A.Lindgård, *Surf. Sci.Let.* 284, p.L449 (1993)
- [27] C.N.Luse, A.Zangwill, D.D.Vvedensky et M.R.Wilby, *Surf. Sci.Let.* 274, p.L535 (1992)
- [28] K.D.Hammonds et R.M.Lynden-Bell, *Surf. Sci.* 278, p.437 (1992)
- [29] L.Yang, T.S.Rahman, *Surf. Sci.* 278, p.407 (1992)
- [30] Y.Teraoka et T.Seto, *Surf. Sci.* 278, p.202 (1992)
- [31] D.L.Tönsing, P.M.Stoop et J.H. van der Merwe, *Surf. Sci.* 277, p.193 (1992)
- [32] J.L.Motehane et H.T.Diep, *Surf. Sci.* 277, p.370 (1992)
- [33] D.Wolf et J.A.Jaszczak, *Surf. Sci.* 277, p.301 (1992)
- [34] R.C.Cammarata, *Surf. Sci.* 279, p.341 (1992)

- [35] B.Piveteau, M.C.Desjonquères et D.Spanjaard, *J.Phys. I France* **2**, p.1677 (1992)
- [36] F.Grey et J.Bohr, *Europhys. Lett.* **18**, p.717 (1992)
- [37] F.Grey et J.Bohr, "*Phase transitions in surface Films 2*" Edité par H.taub, G.Torzo, H.J.Lauter et S.C.Faln Jr, Plenum press New York, p.83 (1991)
- [38] K.Jacobi, U.Myler, *Surf. Sci.* **284**, p.223 (1993)
- [39] J.H.van der Merwe, *Phil. Mag. A* **45**, p.159 (1982)
- [40] E.Bauer et J.H.van der Merwe, *Phys. Rev. B* **33**, p.3657 (1986)
- [41] J.H.van der Merwe et E.Bauer, *Phys. Rev. B* **39**, p.3632 (1989)
- [42] A.Masson, "*Metallic Multilayers*", Material Science Forum **59-60**, p.42 (1990)
- [43] L.Z.Mezey et J.Giber, *Jap. J. Appl. Phys.* **21**, 1569 (1982)
- [44] J.W.Gibbs, "*The collected Works of J.W.Gibbs*", vol **1**, Yale University Press, New Haven (1948).
- [45] D.Mc Lean, "*Grain Boundaries in Metals*", Oxford University Press, London (1981)
- [46] J.Friedel, *Adv. Phys.* **3**, p.446 (1954)
- [47] F.Ducastelle et F.Gautier, *J. of Phys F* **6**, p.2039 (1976)
- [48] F.Ducastelle, B.Legrand et G.Trégliia, "Surface segregation in transition metals", *Progr. of Theo. Phys. Supp.* **101** (1990) voir aussi [77-78]
- [49] A.Senhaji, G.Trégliia, B.Legrand, N.T.Barrett, C.Guillot et B.Villette, *Surf. Sci.* **274**, p.297
- [50] G.Allan, *Surf. Sci. Reports* **1**, p.121 (1981)
- [51] L.M.Falikov, D.T.Pierce, S.D.Barder, R.Gronsky, K.B.Hathaway, H.J.Hopster, D.N.Lambeth, S.S.P.Parkin, G.Prinz, M.Salamon, I.K.Schuller, R.H.Victoria, *J. Mater. Res* **5**, p.1299 (1990)
- [52] T.Shinjo, *Surf. Sci. Reports* **12**, p.51 (1991)
- [53] Voir par exemple *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, p.53, 140, 213, 223, 266, 275, 291, 318, 344, 350, 357, 374, 383, 390, 409, 421, 432, 436, 443, 446, 449 et références citées (1993).
- [54] R.J.Highmore, M.G.Blamire, R.E.Somekh et J.E.Evetts, *J. Mag. Mag. Mat.* **104-107**, p.1777 (1992)
- [55] M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuzet, A.Friederich et J.Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, p.2472 (1988)
- [56] E.E.Fullerton, D.M.Kelly, J.Guimpel, I.K.Schuller et Y.Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* **68**, p.859 (1992)
- [57] T.Miyazaki, H.Kubota et S.Ishio, *J. Mag. Mag. Mat* **103**, p.13 (1992)
- [58] S.Zhang et P.M.Levy, *Phys. Rev. B* **43**, p.11048 (1991)
- [59] D.Stoeffler et F.Gautier, *J. Mag. Mag. Mat.* **104-107**, p.1819 (1992)
- [60] D.Stoeffler, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1992)
- [61] P.Grünberg, R.Scheiber, Y.Pang, M.N.Brodsky et H.Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, p.2422 (1986)
- [62] J.Unguris, R.J.Celotta et D.Pierce, *Phys. Rev. Lett.* **67**, p.140 (1991)

- [63] Z.Qiu, J.Pearson, A.Berger et S.Bader, *Phys. Rev. Lett.* **68**, p.1398 (1992)
- [64] K.Ounadjela, C.B.Sommers, A.Fert, D.Stoeffler, F.Gautier et V.L.Moruzzi. *Europhys. Lett.* **15**, p.875 (1991)
- [65] P.Bruno et C.Chappert, *Phys. Rev. Lett.* **67**, p.1602 (1991)
- [66] J.Jug, M.G.Pini, A.Rettori, *Phys. Rev. B* **45**, (1992)
- [67] B.Van Laar, *J.Phys.* **25**, p.600 (1964)
- [68] J.S.Kouvel, "*Intermettalic compounds*" Ed. J.H.Westbrook, New-York : Wiley, p.529 (1967)
- [69] G.G.Low, *Adv. Phys.* **18**, p.371 (1969)
- [70] C.Leroux, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (1989)
- [71] C.Leroux, M.C.Cadeville, V.Pierron-Bohnes, G.Inden et F.Hinz, *J. Phys. F : Met. Phys.* **18**, p.2033 (1988)
- [72] V.V.Maykov, A.Ye.Yermakov, G.V.Ivanov, V.I.Khrabrov et L.M.Magnat, *Phys. Met. Mettal.* **67**, p.76 (1989)
- [73] A.Kootte, C.Haas et R.A.de Groot, *Jour. Phys.: Cond. Matter* **3**, p.1133 (1991)
- [74] J.M.Bugnard, R.Baudoing-Savois, Y.Gauthier et E.K.Hill, *Surf. Sci.* **281**, p62 (1993)
- [75] Y.Gauthier, R.Baudoing-Savois et J.M.Bugnard, *Surf. Sci.* **276**, p.1 (1992)
- [76] G.Trégliat et B.Legrand, *Phys. Rev. B* **35**, p.4338 (1987)
- [77] B.Legrand, G.Trégliat et F.Ducastelle *Phys. Rev. B* **41**, p.4422 (1990)
- [78] U.Bardi, A.Abei, B.Cortigiani, G.Rovida et M.Torrini, *Surf. Sci.***282**, p.L365 (1993)
- [79] R.Najafabadi et D.J.Srolovitz, *Surf. Sci.* **286**, p.104 (1993)
- [80] D.Weller, H.Brändle et C.Chappert, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, p461 (1993)
- [81] D.Weller, H.Brändle, G.Gorman, C.-J.Lin et N.Notarys, *Appl. Phys. Lett.* (1993)
- [82] C.Boeglin, B.Carrière, J.P.Deville, F.Scheurer, C.Guillot et N.Barrett, *Phys. Rev. B* **45**, p.3834 (1992)
- [83] C.Boeglin, A.Barbier, F.Scheurer, B.Carrière et J.P.Deville, *J. of Mag. Mag. Mat.* **93**, p31 (1991)
- [84] CBoeglin, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1990)
- [85] CBoeglin, A.Barbier, B.Carrière, R.Cousandier, J.P.Deville, F.Scheurer et C.Speisser, *Surface Science* **251/252**, p.602 (1991)
- [86] M.Alnot et J.Fusy, *Applied Surf. Sci.* **55**, p209, (1992)
- [87] N.W.E.McGee, M.T.Johnson, J.J.de Vries et J.ann de Stegge, *J.Appl.Phys.* (1993)
- [88] W.Weber, D.A.Wesner, D.Hartmann, U.A.Effner et G.Güntherodt, *J.Mag. Mag. Mat* **121**, p.156 (1993)
- [89] J.Liu, C.Wu, T.T.Tsong, *Phys. Rev. B* **43**, p.11595 (1991)
- [90] P.J.Garcia, A.D. Meinholdt et A.Suna, *Appl. Phys. Lett.* **47**, p.178 (1985)
- [91] C.H.Lee, R.F.C.Farrow, C.J.Lin, E.E.Marinero et C.J.Chien, *Phys. Rev. B* **42**, p.11384 (1990)

- [92] K.Inomata, S.Hashimoto et K.Yusu, *J. Mag. Mag. Mat.* **110**, p.233 (1992)
- [93] C.J.Chien, R.F.C.Farrow, C.H.Lee, C.J.Lin et E.E.Marinero, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.47 (1991)
- [94] H.Ebert, S.Ruegg, G.Schütz, R.Wienke et W.B.Zeper, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.601 (1991)
- [95] K.Spörl et D.Weller, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.379 (1991)
- [96] S.Tsunashima, M.Hasegawa, K.Nakamura et S.Uchiyama, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.465 (1991)
- [97] C.H.Lee, R.F.C.Farrow, B.D.Hermsmeier, R.F.Marks, W.R.Bennett, C.J.Lin, E.E.Marinero, P.D.Kirchner, et C.J.Chien, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.592 (1991)
- [98] D.Weller, W.Reim, K.Spörl et H.Brändle, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.183 (1991)
- [99] P.J.H.Bloemen, W.J.M. de Jonge et F.J.A. den Broeder, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.105 (1991)
- [100] C.J.Lin, G.L.Gorman, C.H.Lee, R.F.C.Farrow, E.E.Marinero, H.V.Do, H.Notarys et C.J.Chien, *J. Mag. Mag. Mat.* **93**, p.194 (1991)
- [101] R.Krishnan et N.K.Flevaris, *Solid State Comm.* **81**, p.159 (1992)
- [102] R.Krishnan, *Solid State Comm.* **77**, p.499 (1991)
- [103] B.Zhang, K.M.Krishnan et R.F.C.Farrow, Proceedings "Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, Berkeley", April 1992
- [104] S.Hashimoto, A.Maesaka, K.Fujimoto, et K.Bessho, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, p.471 (1993)
- [105] P.Beauvillain, C.Chappert, V.Grolier, R.Mégy, S.Ould-Mahfoud, J.P.Renard et P.Veillet, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, p.503 (1993)
- [106] S.Stähler, G.Schütz, P.Fischer, M.Knülle, S.Rüegg, S.Parkin, H.Ebert et W.B.Zeper, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, p.234 (1993)
- [107] N.K.Flevaris, S.Logothetidis, J.Petalas, P.Kielar, M.Nyvt, V.Parizek, S.Visnovsky et R.Krishnan, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, p.479 (1993)
- [108] S.J.Graves, P.J.Grundy et R.J.Pollard, *J. Mag. Mag. Mat.* **121**, p.532 (1993)



Chapitre III

Les méthodes d'analyse



III.1. Caractérisation par spectroscopie d'électrons

III.1.1. L'analyse Auger

Des expériences d'absorption X mirent en évidence le processus de fluorescence dès les années 1910^[1,2]. En 1922, Meitner^[3] et Robinson^[4] découvrirent, de façon indépendante, que des atomes excités pouvaient produire des électrons monocinétiques et indépendants de l'énergie d'excitation. Ce n'est pourtant qu'en 1925 que P. Auger^[5,6] montra de façon claire par des expériences menées en chambre de Wilson que des atomes ionisés pouvaient se désexciter par l'intermédiaire de transitions non radiatives. En effet, il mit en évidence les traces de deux électrons : celle du photoélectron d'excitation et celle d'un électron émis par l'atome indépendamment de l'énergie d'excitation. Cette preuve univoque lui valut de donner son nom à l'effet Auger.

Cependant, c'est à J.J. Lander^[7] que la spectroscopie Auger doit sa promotion, de simple curiosité de la physique nucléaire au rang de spectroscopie d'électrons, dans la forme qui nous est devenue habituelle. En effet, Lander a montré l'existence d'électrons dus à l'effet Auger dans le spectre d'énergie des électrons rétrodiffusés par une surface soumise à un faisceau d'électrons. Les électrons Auger de faible énergie ($<1000\text{eV}$) ne peuvent s'échapper, en raison de leur forte interaction avec la matière, que des toutes premières couches atomiques de la surface, ce qui rend cette méthode particulièrement attrayante pour l'étude de phénomènes de surface. De plus, la spécificité énergétique de chaque transition d'un élément donné permet une analyse chimique performante de la surface. Cette spécificité est d'ailleurs toujours la base des contrôles de surface, lors de la préparation des échantillons, avec un seuil de détection de l'ordre de 0.1%.

Le passage, pour l'analyse Auger, de l'étude fondamentale menée en laboratoire au rôle de méthode d'analyse routinière est fortement lié à la possibilité d'augmenter la sensibilité de la méthode en procédant à la dérivation du signal comme Harris l'a montré en 1968^[8]. Ainsi, tous les spectres qui seront présentés dans ce travail sont pris en mode dérivé, mais cette procédure nécessite certaines précautions au vu de la forme des pics qui peut induire, dans ce mode, de fausses interprétations. D'autre part, la démonstration de la proportionnalité entre l'intensité des pics Auger et la hauteur pic à pic en mode dérivé par Weber et al.^[9] permit le développement de la spectroscopie Auger comme méthode d'analyse quantitative des surfaces et des films minces. C'est grâce à ce principe là qu'il est possible de considérer la modélisation des cinétiques de croissance Auger. Je vais à présent détailler le principe et les applications potentielles de l'analyse Auger et en particulier la modélisation du signal dans le cas des cinétiques de croissance.

III.1.1.1. Théorie élémentaire

Dans cette partie, je vais présenter les grandes lignes de la réflexion qui a mené à la compréhension actuelle de l'effet sans entrer dans les détails calculatoires ou dans l'évaluation de probabilités de transition particulières. De telles présentations existent par ailleurs sous forme d'excellents articles de revue^[10-13].

III.1.1.1.1. Processus élémentaire

L'éjection, par un atome préalablement ionisé (Figure III.1.1-1a), d'un électron Auger résulte d'une désexcitation non radiative faisant intervenir trois électrons (Figure III.1.1-1c).

L'excitation initiale de l'atome (niveau **A**) peut être générée de différentes façons et produit des rendements d'ionisation dépendant de la nature physique du phénomène d'excitation :

(i) Si l'excitation provient d'un faisceau de photons X ou UV, le rendement sera maximal lorsque l'énergie de photon correspondra à l'énergie de liaison du seuil à exciter ; le processus est dit résonant.

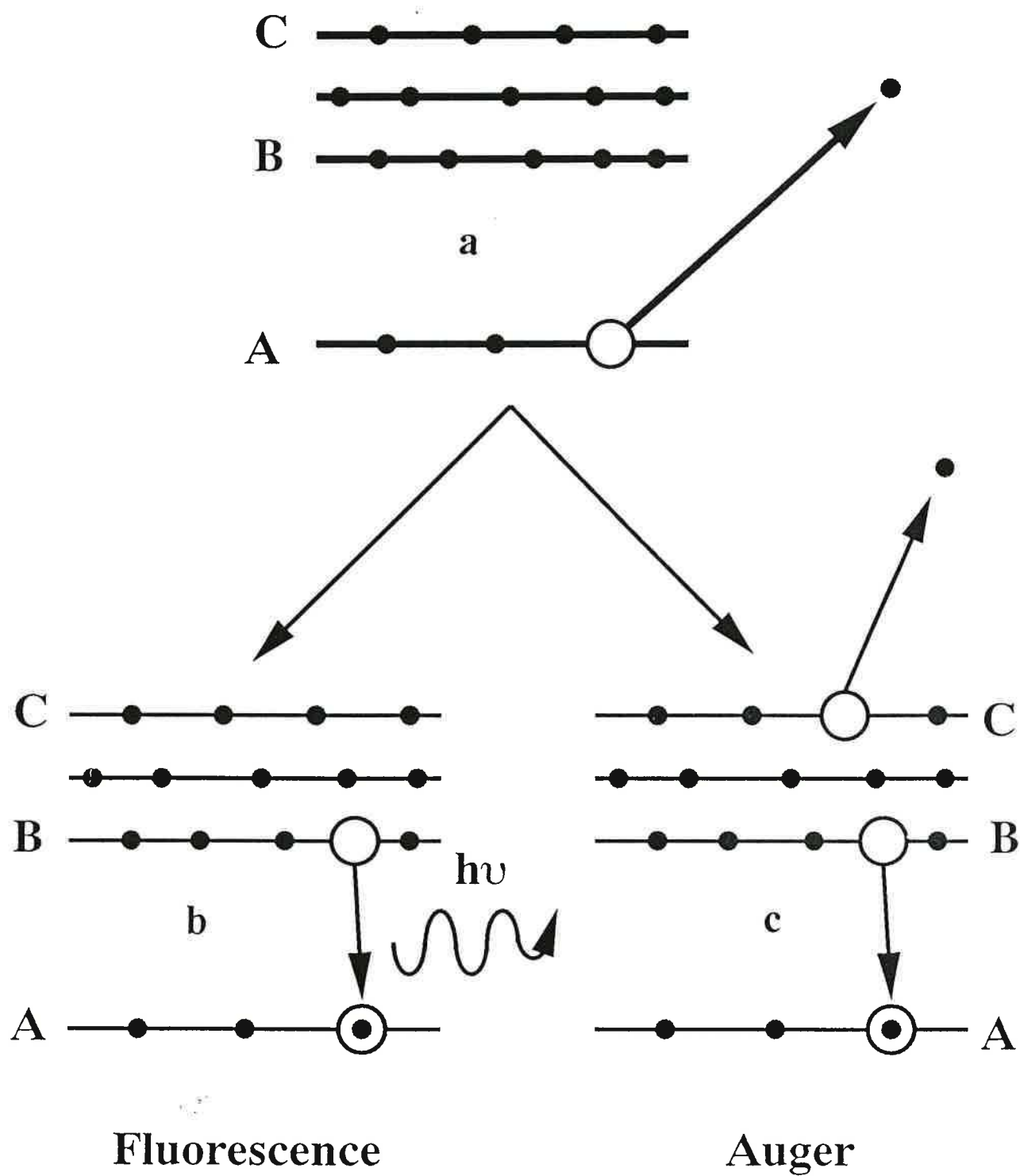
(ii) Lorsque le faisceau primaire mis en jeu est constitué d'électrons, le rendement arrivera à saturation pour une énergie d'électron de l'ordre du triple de l'énergie de liaison du seuil à exciter. Ce rendement est donné par la formule de Gryzinski^[14] et est représenté comparativement à l'excitation X dans la figure III.1.1-2 pour le seuil **K** du carbone. Toutes les études en analyse Auger présentées dans ce travail reposent sur l'excitation par un faisceau d'électrons.

Pour le processus Auger (Fig III.1.1-1c), l'énergie disponible après recombinaison de l'électron du niveau **B** avec la lacune de coeur est cédée à un électron d'un niveau **C** de façon telle que la conservation de l'énergie soit assurée pour l'atome. L'électron **C** quittera l'atome ionisé avec une énergie cinétique correspondant à l'excès d'énergie et sera analysé. Dans une certaine mesure, les énergies auxquelles apparaîtront les transitions Auger peuvent être déduites des énergies d'ionisation E_i pour le niveau **i** à partir du schéma III.1.1-1c. Cependant l'éjection du premier électron aura déjà ionisé l'atome et le potentiel électron-noyau s'en trouvera modifié ; ainsi l'électron Auger éjecté de l'atome ne le sera plus de son niveau initial. Dans l'approximation du coeur équivalent, la charge du noyau effectivement vue par l'électron éjecté se trouve modifiée par l'écrantage d'une valeur non entière Δ . L'énergie de la transition **ABC** s'écrit alors :

$$E_{ABC} = E_A(Z) - E_B(Z) - E_C(Z + \Delta) - \phi_A \quad (\text{III.1.1-1})$$

Figure III.1.1-1

Représentation schématique de l'effet Auger



où E_{ABC} est l'énergie cinétique de l'électron éjecté, Z le numéro atomique de l'élément, ϕ_A le travail d'extraction de l'analyseur et Δ varie de 0.5 à 1.5[15,16] selon les transitions considérées. Toutefois cette approche empirique ne permet pas de mettre en évidence le couplage des deux lacunes de l'état final ; de plus ϕ_A et Δ ne sont pas accessibles facilement et le résultat sera approximatif. Une discussion plus détaillée des corrections à apporter à ce calcul de E_{ABC} sera présentée dans le paragraphe III.1.1.1.5.

Il faut noter que le processus Auger est en compétition avec la transition radiative (fluorescence) (Fig III.1.1-2b) qui donne lieu à l'émission d'un photon d'énergie $h\nu = E_B - E_A$ lors de la recombinaison de l'électron du niveau **B**. Les calculs de probabilité de transition Auger et de fluorescence[17-27] montrent que pour l'ionisation de niveaux d'énergie inférieur à 2000eV, la désexcitation se fait quasi-exclusivement par émission d'électrons Auger. D'autre part la probabilité de désexcitation Auger pour un niveau donné décroît avec le numéro atomique de l'élément et croît pour la fluorescence.

III.1.1.1.2. Les différents types de transition

Les possibilités de transitions Auger sont, en fait, bien plus diverses que le processus classique présenté précédemment. Des pics de différentes natures physiques sont présents dans le spectre : couplage avec les plasmons, états initiaux doublement ionisés, séparation des multiplets, excitations multiples, transitions croisées...

Les transitions dites de Coster-Kronig[28] ont lieu lorsque l'électron qui vient combler la lacune initiale a le même nombre quantique principal que celui qui a quitté l'atome sous l'effet de l'excitation primaire. Une transition "super Coster-Kronig" se produit lorsque tous les électrons intervenants ont le même nombre quantique principal.

La faible longueur de cohérence du processus Auger induit une anisotropie d'émission qui permet de remonter à l'ordre local, du moins pour les hautes énergies où le processus de diffusion vers l'avant est dominant dans les directions de haute densité électronique. Des études récentes ont été menées par différents groupes pour mettre à profit cet aspect particulier de l'effet Auger et ce autant du point de vue théorique qu'expérimental[29-43]. Des études préliminaires allant dans ce sens ont été réalisées au laboratoire sur le système Co/Cr(100)[44].

III.1.1.1.3. Recombinaison et probabilités de transition

Dès 1927, Wentzel^[45] proposa une origine coulombienne pour l'interaction entre les électrons de l'atome dans l'émission Auger.

L'hamiltonien induisant la désexcitation Auger est, en effet, l'hamiltonien d'interaction coulombienne $V(=\sum_{i \neq j} e^2/r_{ij})$ entre les électrons de l'atome ionisé ; la probabilité de transition par unité de temps pour une transition Auger **ABC** entre un état initial $|\psi_i\rangle$ et un état final $|\psi_f\rangle$ sera donnée par la règle d'or de Fermi pour une densité d'états finaux $\rho(E)_f$ qui assure la conservation de l'énergie ($E(A)-E(B)-E(C)>0$):

$$\omega_{fi} = (2\pi/\hbar) |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \rho(E)_f \quad (\text{III.1.1-2})$$

Pour un tel processus multi-électronique, les fonctions d'ondes totales $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ sont construites antisymétriquement par le déterminant de Slater duquel les orbitales inoccupées $\phi_{i=A,B,C}$ auront été retirées ; la fonction d'onde décrivant l'électron dans le continuum (λ_α) est rajoutée ultérieurement. Ainsi $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ représentent des états à deux lacunes et pour la transition **ABC** il vient :

$$\begin{aligned} \psi_f &= \phi_B(1)\phi_C(2) \\ \psi_i &= \phi_A(1)\lambda_\alpha(2) \end{aligned} \quad (\text{III.1.1-3})$$

Remarquons que les transitions **ABC** et **ACB** sont indiscernables.

Si **A**, **B** et **C** sont des lacunes de niveaux de coeur et que l'interaction avec les électrons de valence non appariés est négligeable (ce qui correspond à négliger l'état où les deux fermions sont de spin antiparallèles ; l'élément de matrice serait $D+E$; ce cas ne peut se présenter que si **B** ou **C** sont dans la bande de valence), compte tenu des règles d'opérations sur **V**, il vient aisément :^[12, 46, 47]

$$\omega_{fi} = (2\pi/\hbar) |D - E|^2 \rho(E)_f \quad (\text{III.1.1-4})$$

où **D** est la matrice coulombienne : $D = \langle \phi_B(1)\phi_C(2) | e^2/r_{12} | \phi_A(1)\lambda_\alpha(2) \rangle$
et **E** la matrice d'échange : $E = \langle \phi_C(1)\phi_B(2) | e^2/r_{12} | \phi_A(1)\lambda_\alpha(2) \rangle$

L'intégrale d'échange est maximisée lorsque les fermions sont dans le même état ou dans des états aussi proches que possible ; ceci, toutes choses étant égales par ailleurs, explique les plus grandes probabilités de transition, pour les transitions Super Coster-Kronig et Coster-Kronig.

A ce stade, l'expression (III.1.1-4) peut être décomposée en une partie radiale et une partie angulaire. Ces expressions sont relativement complexes et ont été données par divers auteurs[12, 47,44] ; elles ne présentent pas d'intérêt particulier dans le cadre de ce travail. Aussi vais-je présenter les conclusions et les règles de sélection qui en découlent sans donner les expressions.

Il faut se souvenir que la relation (III.1.1-4) doit être évaluée dans un couplage adapté à l'état initial et/ou à l'état final. Trois couplages ont été considérés : (i) couplage spin-orbite faible : L-S[47] ; (ii) couplage spin-orbite fort : j-j[48] ; (iii) couplage intermédiaire : j-j pour l'état initial et L-S pour l'état final[49]. Les éléments de matrice des transitions Auger ont été tabulés dans le couplage j-j[20].

Les règles de sélection pour le processus Auger sont celles de l'interaction de Coulomb[47]. Ainsi, J , M , et la parité $(-1)^{\sum l_i}$ de l'état initial et final sont les mêmes ; la conservation d'autres quantités est fonction du couplage utilisé. Cependant, quel que soit ce couplage, les règles de sélection qui en découlent ne sont pas très restrictives pour les transitions Auger. En particulier, elles autorisent plusieurs valeurs pour le moment orbital d'une même transition Auger (en couplage j-j) ; les proportions sont données par ω_{ff} . Une discussion sur les moments angulaires a été présentée par Sawatsky[50]. En conséquence, les transitions Auger exclues en raison des règles de sélection font figure d'exceptions.

III.1.1.1.4. Forme des pics Auger

♦ Cas général

La description détaillée de l'exploitation des spectres Auger constitue un sujet en soi ; je n'aborderai dans ce paragraphe que les points qui me semblent les plus intéressants. De plus, il existe sur ce sujet des articles de revue récents de très bonne qualité.[51-54]

Le temps de vie associé au processus Auger, déterminé à partir du principe d'incertitude d'Heisenberg *via* la largeur des pics, est de l'ordre de 10^{-15} s. Cependant, les transitions de type Coster-Kronig sont d'un ordre de grandeur plus rapide et par conséquent bien plus efficaces et plus larges (temps de vie du trou plus court). Elles peuvent mener à des modifications importantes de la forme des pics.

Des modifications d'intensité d'une transition dans le spectre dérivé peuvent traduire, par une interaction chimique, des modifications de la forme des raies Auger au niveau du signal lui même. Il est donc important, en cas de doute, de considérer le spectre pris en mode

comptage. Un exemple de modification drastique est donné par l'étude de différents alliages à base de Pd[55]. Dans ce cas la transition $Pd_{M4,5VV}$ peut avoir jusqu'à 3 pics selon les alliages considérés. Dans le cas général, les changements ne sont pas si nets et nombre de résultats sont faussés ; d'autant plus que le mode intégré nécessite la soustraction d'un fond continu qui, qu'il soit pris linéaire ou récursif de type Shirley[56], reste une inconnue. Ainsi, une extrême prudence s'impose pour l'interprétation de la forme des pics Auger.

Au sein même des transitions classiques, il faut différencier les transitions faisant intervenir la bande de valence (XVV) en fonction de l'élément qui leur a donné lieu. Les transitions Auger pour les métaux se classent en deux groupes selon qu'elles ont un caractère de type "structure de bande" ou de type "structure quasi-atomique" : (Fig III.1.1-3)

(i) Spectres de type structure de bande :

Dans le cas d'une délocalisation des trous dans la bande de valence (BV), ce qui est supposé être le cas pour les éléments de ce type, il semblait "a priori" possible[7] de remonter à la densité d'états (DE) de la BV à partir de la forme de transitions (XVV) ; une telle délocalisation entraîne d'une part une largeur spectrale égale au double de la largeur de bande W ce qui est vérifié expérimentalement[57] et d'autre part un pic (XVV) qui serait la simple autoconvolution de la DE de la BV. Cette approximation néglige la variation de la probabilité de transition en fonction de la structure fine de la BV ainsi que la perturbation induite par la création de la lacune initiale. De fait elle est trop osée et il n'est pas possible de remonter, pour ces éléments, à la structure de la DE de la BV. Cependant, ces transitions faisant intervenir les électrons de la BV seront sensibles à l'environnement chimique de l'atome et il sera possible de relier les variations dans ces spectres à l'état de liaison de l'atome. Une description correcte ne peut être faite dans ce cas que si l'on tient compte des phénomènes de relaxation et d'interaction tout au long du processus.

(ii) Spectres de type quasi-atomique :

Les spectres pris à l'état solide présentent une très grande similitude avec les spectres atomiques obtenus sur des vapeurs. Certes, un faible élargissement ainsi qu'un déplacement en énergie des pics est observé mais l'ensemble des structures fines est présent dans les deux cas. De nombreux exemples de spectres de ce type, pour des transitions (XVV), existent pour des métaux[58-61]. Les composantes de ces spectres sont définies par les configurations atomiques de multiplets représentant les différents états finaux à deux trous possibles. Contrairement à (i), il y a intervention de l'interaction coulombienne entre les deux lacunes de l'état final. Bien sûr de tels spectres sont aussi caractéristiques des transitions ne faisant intervenir que des niveaux de coeur.

Figure III.1.1-2

Comparaison des sections efficaces d'excitation au seuil K du carbone. (—) excitation par photons X, (---) excitation par des électrons.

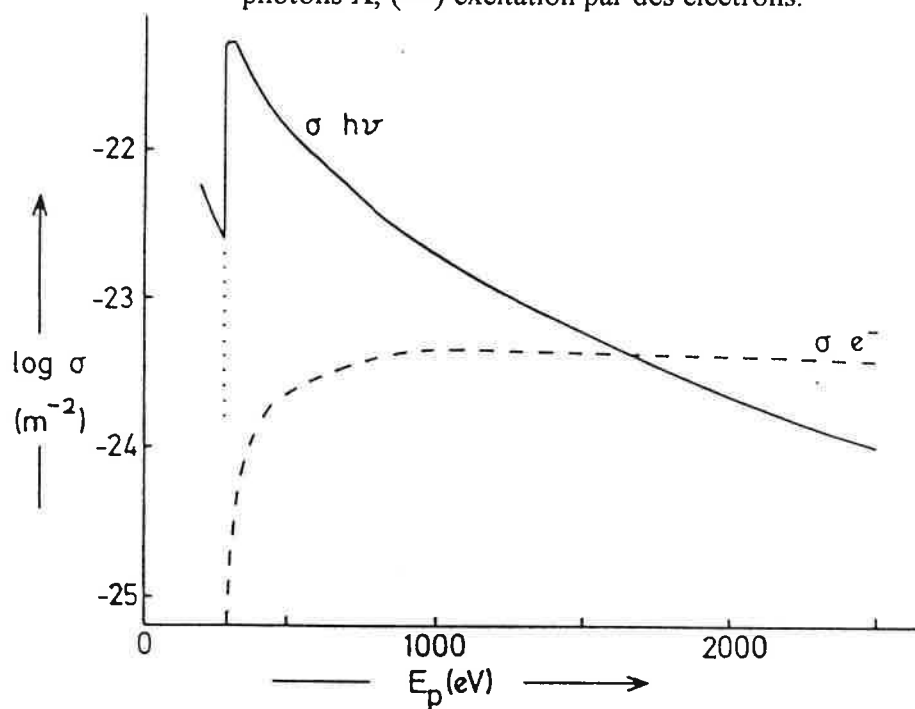
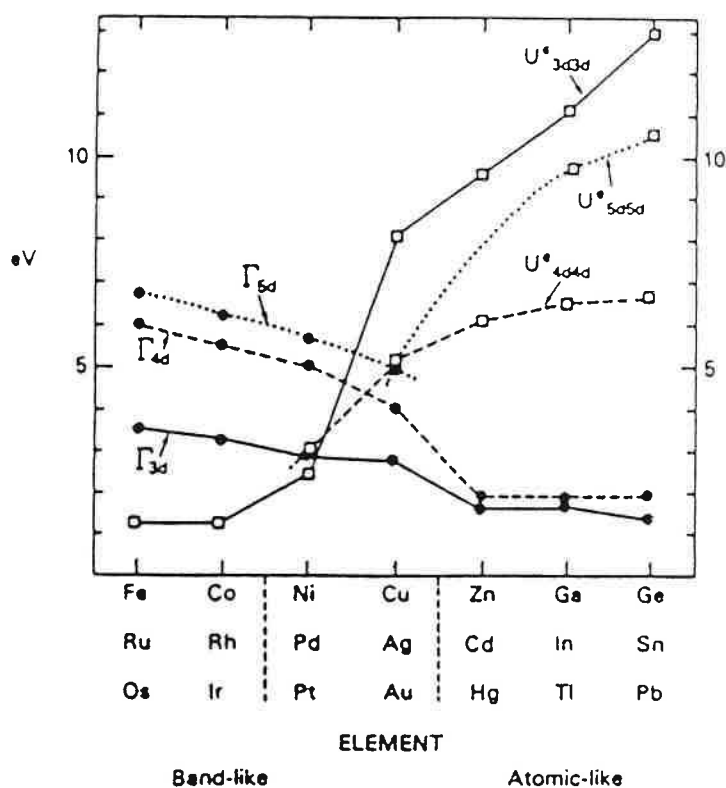


Figure III.1.1-3

Classification pour les transitions Auger des métaux de transition sur la base du critère de Cini-Sawatzky[50].



♦ Cas d'un ferromagnétique

Le magnétisme de bande fait intervenir les électrons de la BV ; dans ce cas, il faut donc inclure l'interaction entre les électrons de la BV ce qui implique de repartir de la règle d'or de Fermi. Le potentiel coulombien n'intervient que sur les parties orbitales ; cependant, il sera diagonal si les fonctions d'ondes à deux électrons sont décrites dans la base du spin total, sans couplage pour laisser au spin tout son sens. Dans le cas d'une transition XVV en tenant compte de la conservation du spin total (L-S) en Auger, il est possible de calculer les éléments de matrice, qui seront les mêmes quel que soit le spin de l'électron initialement excité. Après regroupement des éléments de matrice représentant la même transition, l'électron éjecté ayant un spin opposé à celui de l'électron excité, on aura :

$$\mathbf{M}_{\uparrow} = \mathbf{M}_{\downarrow} = 4 \langle 10 | \mathbf{V} | 10 \rangle = 4 \cdot (\mathbf{D} - \mathbf{E}) \quad (\text{III.1.1-5})$$

Dans le cas de métaux présentant un magnétisme de bande, il faut de plus tenir compte de la possibilité d'avoir deux lacunes de même spin dans la bande de valence, ce qui entraîne la prise en compte des éléments de matrice suivants, l'électron éjecté ayant le même spin que l'électron excité :

$$\mathbf{M}_{\uparrow}' = \mathbf{M}_{\downarrow}' = \langle 11 | \mathbf{V} | 11 \rangle = \langle 1-1 | \mathbf{V} | 1-1 \rangle = \mathbf{D} - \mathbf{E} \quad (\text{III.1.1-6})$$

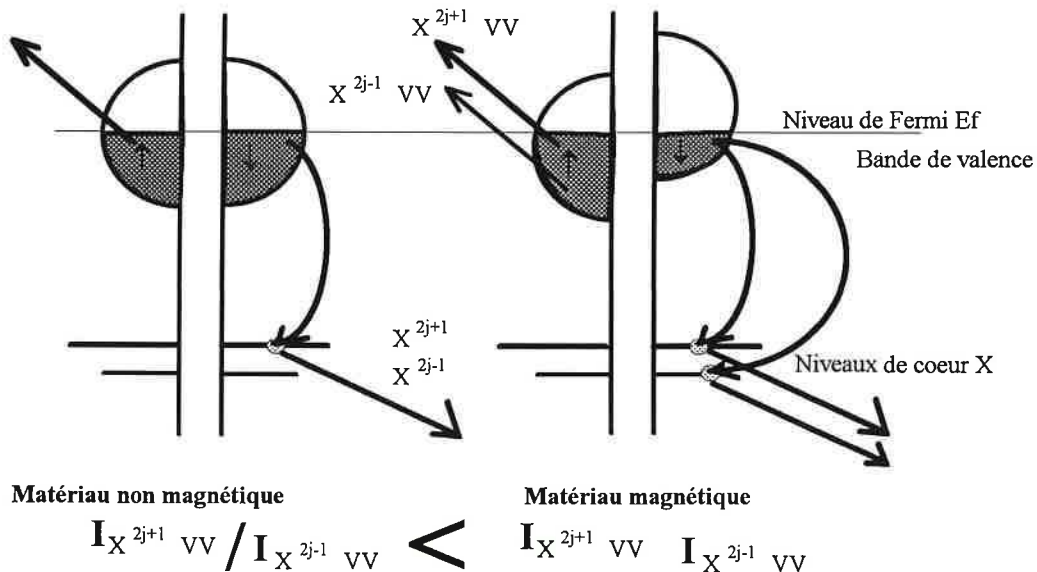
Après sommation des deux processus précédents, les probabilités de transition en fonction du spin de l'électron initialement éjecté s'expriment ainsi :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\uparrow} &= (2\pi/\hbar) (\mathbf{D} - \mathbf{E})^2 \cdot (16\rho_{\downarrow}(E)_f + \rho_{\uparrow}(E)_f) \\ \mathbf{P}_{\downarrow} &= (2\pi/\hbar) (\mathbf{D} - \mathbf{E})^2 \cdot (16\rho_{\uparrow}(E)_f + \rho_{\downarrow}(E)_f) \end{aligned} \quad (\text{III.1.1-7})$$

Mais dans le cas d'un ferromagnétique de bande le nombre d'électrons de chaque spin dans la bande de valence est différent ; la densité normalisée d'états finaux à deux lacunes sera plus grande si l'électron éjecté est de spin majoritaire. ($\rho_{\uparrow}(E)_f > \rho_{\downarrow}(E)_f$).

Ainsi, dans le cas d'un ferromagnétique, pour un niveau donné, la transition à partir d'un spin minoritaire sera plus intense que ce qu'elle serait pour un paramagnétique. Ce petit calcul montre que si, pour un élément ou sur une interface, l'un des spins devient majoritaire, on doit observer une variation dans les intensités relatives entre les transitions Auger provenant de deux sous-niveaux de spin. Cette variation se traduira par une modification de la forme du pic. L'analyse Auger peut donc aussi être une sonde locale pour le magnétisme, par exemple dans les cas où le magnétisme est induit d'un élément sur un autre. L'effet est le plus marqué sur les

transitions indiquées dans le schéma ci-dessous. Dans le cas non magnétique, les probabilités relatives sont déterminées par la multiplicité j . Dans le second, la correction due au magnétisme modifie les probabilités relatives.



Des effets de ce genre ont été observées pour différentes interfaces sur les spectres Auger du chrome et du platine pour Co/Cr(110)[62], Co/Pt(100)[63] et Co/Pt(110)[64]. Je reviendrai sur ce point dans la discussion sur la forme des raies Auger au niveau des résultats expérimentaux. Pour l'interface Co/Pt(100), un calcul de D.Stoeffler et F.Gautier a montré que la première couche de Pt présentait un magnétisme induit par le cobalt déposé (résultat non publié mais reporté par C.Boeglin[63]). Souvenons-nous aussi qu'au niveau d'une interface la neutralité électrique initiale de la surface impose "a priori" un transfert de charge entre adsorbat et substrat, sous l'effet du potentiel induit par les atomes de substrat. Or, dans le cas où ce dernier est magnétique, le potentiel peut être (et est) dépendant du spin. Le déplacement du centre de gravité de la bande de valence de l'adsorbat peut alors aussi dépendre du spin. Ceci revient, en fait, à dire qu'un moment magnétique est induit sur ce dernier.

III.1.1.1.5. Relaxations et corrections

Dans cette partie, je vais aborder les corrections, induites par des phénomènes de relaxation, à apporter à la relation (III.1.1-1). Ces mêmes processus sont à l'origine des déplacements chimiques qui sont observables en XPS et en AES. De nombreux articles existent à ce sujet et je ne retracerai que les points majeurs du calcul^[11, 12, 61].

La première approche de calcul d'énergies de liaison remonte à 1933 où Koopmans^[65] partit de l'hypothèse dite des "orbitales gelées" selon laquelle l'énergie de liaison d'un électron E_{Bi} est l'opposée des énergies des orbitales de Hartree-Fock, ϵ_i . Même pour des atomes libres, les énergies d'ionisation ainsi calculées sont trop grandes de $0.8\sqrt{E_B}$ si E_B est en eV. En fait pour calculer E_{Bi} il faut tenir compte de l'énergie totale dans l'état initial et final. C'est à dire :

$$E_{Bi} = E_{tot}^f - E_{tot}^i \quad (III.1.1-8)$$

Pour une ionisation, mise à part la contribution $-\epsilon_i$ il faut encore ajouter à E_{Bi} un terme dû à la relaxation intra-atomique $-R_i^{at}$ ^[56,66,67] car le retrait d'un électron de l'atome va modifier le potentiel : une contraction des orbitales en résulte. De plus, pour une molécule une relaxation extra-atomique R_i^{ex} est à considérer ; la relaxation totale est donc $R_i = R_i^{at} + R_i^{ex}$. Si les corrélations après relaxation totale à partir de ϵ_i , ΔE_i^{corr} , sont prises en compte, il vient :

$$E_{Bi} = -\epsilon_i - R_i + \Delta E_i^{corr} \quad (III.1.1-9)$$

L'écrantage de la lacune par relaxation extra-atomique dans un solide peut mener à sa stabilisation pour une énergie de quelques eV. Il en résulte une variation Δq du nombre d'électrons dans la bande de valence ; ce changement de densité peut aller de 0.5 électron^[68] dans les petites molécules à 1 électron pour des adsorbats^[69-71].

Le passage de l'expression (III.1.1-9) à l'énergie cinétique E_{ABC} de la transition Auger suppose une décomposition du processus en trois étapes^[66, 67]. Dans la première, une lacune **a** est créée ; dans la seconde, une autre lacune **b** est créée et dans la troisième, il y a éjection d'un électron à partir du niveau **c**. La troisième étape peut s'exprimer comme étant la seconde mais avec l'atome $Z+1$, ce qui revient à l'approximation de la relation III.1.1-1.

Une autre approche^[72] introduit un terme d'interaction bi-électronique entre les lacunes **b** et **c** dans l'état final $F(bc:f)$, c'est à dire complètement relaxé. Cette énergie peut être calculée dans le schéma de couplage adéquat^[47]. Au sein du processus, il faudra encore tenir compte

d'un terme de relaxation $R_{TOT}(bc)$ qui représente la somme de deux contributions : le terme de relaxation statique $R_S^{[66]}$ qui traduit la variation de l'énergie orbitale de c due à la présence de la lacune b , et le terme de relaxation $\Delta E_R^{[73]}$ qui rend compte de la modification de l'énergie de relaxation dynamique du niveau c . L'énergie de l'électron éjecté, dans ces hypothèses, sera donc :

$$E_{ABC} = E_{Ba} - E_{Bb} - (E_{Bc} + F(bc:f) - R_{TOT}(bc)) \quad (III.1.1-10)$$

Le calcul de $F(bc:f)$ par la théorie atomique présuppose implicitement que les lacunes b et c dans l'état final soient localisées sur le même site atomique^[74,75]. Dans cette hypothèse, le terme $F(bc:f)$ ne peut rendre compte de la délocalisation éventuelle des lacunes. Or ceci peut être le cas pour des métaux.

L'adaptation au cas des métaux peut être réalisée en revenant au modèle de Hubbard. Pour les décrire, Hubbard^[76, 77] définit une interaction de Coulomb effective U_{eff} dans le modèle des métaux de transition de Van Vleck^[78] où le métal est considéré comme un ensemble d'atomes possédant une configuration individuelle mais dont le nombre d'électrons varie rapidement à cause de l'interaction entre les atomes. L'interaction effective U_{eff} est la somme de l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une configuration atomique à une configuration moyenne et de l'énergie nécessaire pour le transfert inverse. C'est, de fait, la différence d'énergie entre deux états : celui où l'atome est doublement ionisé et celui où l'atome n'est pas ionisé ; cette approche traduit bien l'état d'un atome avant et après une transition Auger. A partir de ce point de vue, il est possible d'aller plus loin : lorsque $U_{eff} \gg W$, le matériau se comporte comme si les électrons étaient localisés sur l'atome.

A partir de cette approche et de la relation (III.1.1-10), il est aisé de définir une interaction coulombienne effective entre les deux lacunes b et c comme :^[79]

$$U'_{eff} = F(bc:f) - R_{TOT}(bc) \quad (III.1.1-11)$$

Cette quantité a été citée sous différentes dénominations selon les auteurs^[74, 80]. Par contre, Cini et Sawatzky^[81-87] ont fait de façon indépendante le lien entre ce U'_{eff} mesurable et le résultat de Hubbard.

Le modèle de Cini et Sawatzky s'applique pour des transitions XVV de métaux de transition. A partir de leur critère, un spectre de type quasi-atomique sera attendu lorsque $U'_{eff} > 2W$ alors qu'un spectre de type structure de bande pur correspondra au cas où $U'_{eff} \ll W$. Dans les cas intermédiaires ($U'_{eff} \approx 0$), le spectre sera l'autoconvolution de la

densité d'états occupés mais une distorsion progressive du spectre de type structure de bande sera observée en fonction de Z . La figure III.1.1-3 illustre la classification que l'on peut faire des métaux de transition à partir du critère de Cini-Sawatzki. En particulier, sur la base de ce critère, les transitions XVV du cobalt auront un caractère plus structure de bande que celles du platine.

III.1.1.1.6. Déplacements chimiques

Comme je l'avais déjà signalé précédemment, les spectres de type structure de bande sont extrêmement sensibles aux variations de l'environnement chimique. Cependant, même si une forme particulière est une signature indéniable d'un environnement, il n'est pas possible de remonter à une densité d'états représentant la liaison chimique.

Pour des transitions quasi-atomiques, le déplacement chimique Auger est la variation de E_{ABC} lorsque l'environnement change ; elle peut s'exprimer en fonction des variations d'énergie de liaison de chaque électron, de la relaxation de chaque niveau et de celle due à l'interaction entre les lacunes **b** et **c**. La variation des corrélations peut être négligée. Il est raisonnable de supposer que les variations dues à la modification des niveaux d'énergie est la même pour **a**, **b** et **c** et est proportionnelle à Δq , ainsi que les variations des relaxations individuelles de **a**, **b** et **c**. En se plaçant dans le cas où **a**, **b** et **c** sont des niveaux internes, la variation de F sera négligeable lorsque l'environnement changera, ainsi^[88]:

$$\Delta E_{ABC} = -k\Delta q + \Delta R_{TOT}(bc) \text{ avec } k > 0 \quad (III.1.1-12)$$

ΔE_{ABC} sera la variation d'énergie cinétique pour un environnement chimique modifié ; dans cette expression, aucun terme n'est négligeable. Cette quantité est essentiellement reliée aux effets de charge dans la bande de valence et à la relaxation due aux lacunes **a**, **b** et **c**. Comme nous le verrons dans la partie décrivant la photoémission, ce déplacement est plus important que celui des pics de photoémission, principalement à cause de la relaxation des lacunes ; les pics Auger sont donc plus sensibles aux variations d'environnement chimique.

Dans les métaux, les transitions Auger faisant intervenir la bande de valence prennent un sens interatomique par l'effet d'écran qui est produit par un transfert de charge des atomes voisins vers celui qui est ionisé.

III.1.1.2. Modélisation - Application à l'étude des surfaces

Cette partie est en fait tout à fait générale ; le développement sur les intensités que je vais présenter peut s'appliquer à toutes les spectroscopies mais prend tout son sens pour l'AES à cause de sa très grande sensibilité à la surface.

III.1.1.2.1. Atténuation des intensités

De nos jours, la mise en oeuvre de la spectroscopie Auger en tant que méthode d'analyse chimique élémentaire est très bien maîtrisée. Ce n'est pas encore le cas, et de loin, pour l'analyse quantitative des intensités des pics Auger ; cette analyse repose toutefois sur des hypothèses raisonnables comme je vais le montrer dans la suite.

Une constante effervescence existe depuis de nombreuses années autour de ce sujet ; de multiples études et simulations ont donné lieu à un grand nombre de publications. Ceci sous-entend que le problème est bien moins simple qu'il pourrait y paraître à première vue.

Dans cette partie, je vais présenter les points essentiels qui devraient permettre d'éclaircir, dans la limite des connaissances actuelles, cet aspect des choses. Pour cette discussion, je suppose qu'il n'y a pas de problèmes liés à la forme des pics et que l'on peut, soit utiliser l'intensité en mode intégré, soit la hauteur pic à pic en mode dérivé.

* matériau massif :

Interrogeons-nous, tout d'abord, sur le devenir des électrons émis dans un matériau massif. L'évaluation de l'atténuation d'un signal électronique d'intensité I (au site d'émission) se décrit dans le cadre de la théorie de la diffusion.

Une formulation analytique peut être envisagée à partir de la définition d'une quantité appelée libre parcours moyen inélastique dans la matière Λ (LPMI) ; il représente physiquement la distance moyenne que parcourt un électron d'énergie donnée entre deux collisions inélastiques.

Cette quantité est en fait peu pratique ; il est plus aisé de définir la longueur d'atténuation λ (LA), représentant la distance moyenne parcourue par des électrons d'énergie donnée, pour que le signal résultant soit atténué d'un facteur $1/e$ où e est le nombre de Neper ; la LA néglige implicitement les collisions élastiques. Malheureusement, la distinction entre la LA et le LPMI n'est que rarement faite.

Après un parcours d'une distance égale à λ , le signal vaudra $I_0 \cdot e^{-1}$; après une distance 2λ , il vaudra $I_0 \cdot e^{-2}$ et ainsi de suite. L'atténuation après un parcours d'une distance $d = x\lambda$ prend

donc la forme exponentielle d'une loi d'absorption classique :

$$I(d)=I_0.\exp(-d/\lambda) \quad (\text{III.1.1-13})$$

Cette loi d'atténuation exponentielle est communément admise ; elle est une simple conséquence de la définition de λ . C'est en général la LA qui est mesurée et non le LPMI ; la LA dépend du système considéré et traduit l'opacité du matériau vis à vis des électrons^[89]. Il est alors clair que dans le cas d'études faisant intervenir des collision élastiques, la loi exponentielle peut parfaitement être mise en doute. La LA est toujours inférieure au LPMI et ce d'autant plus que Z est élevé et l'énergie faible^[90].

Cependant, pour un matériau massif, le LPMI est la seule quantité pertinente à définir ; il dépend non seulement de l'énergie des électrons et du milieu dans lequel ils évoluent mais aussi des conditions expérimentales, de l'angle d'éjection, des caractéristiques de la surface... Pour l'étude d'un dépôt, ou même d'une surface, le LPMI et la LA ne sont plus forcément les bons paramètres comme je vais le montrer dans la partie suivante.

* Interface parfaite :

* Substrat :

Je me place à présent dans le cas d'une interface parfaite : adsorbat, **A**, d'épaisseur **d** et substrat **S**. Compte tenu du paragraphe précédent, si α est l'angle d'acceptance de l'analyseur et I_S^∞ l'intensité issue du substrat sans dépôt (ce terme contient d'autres caractéristiques de l'analyseur), l'intensité d'une transition Auger d'énergie E_S du substrat s'écrira :

$$I_S(d)=I_S^\infty.e^{-d/\lambda_A(E_S)\cos\alpha} \quad (\text{III.1.1-14})$$

Mais dans ce cas, en toute rigueur, λ ne représente plus la LA telle que je l'ai défini précédemment ; il est plus correct de parler de profondeur d'échappement (PE) qui représente la distance moyenne, normale à la surface, d'où un électron a une probabilité $1/e$ de provenir sans avoir subi de collision inélastique (les collisions élastiques sont permises) ; c'est de fait cette quantité qui intervient dans l'analyse Auger.

Ici aussi, c'est souvent le terme de libre parcours moyen qui est utilisé abusivement à la place de la PE. Une confusion certaine entre la PE et la LA est présente dans la littérature. En toute rigueur, la LA est le libre parcours moyen que l'on peut définir à partir de la PE en tenant compte de la géométrie de l'analyse et en négligeant les collisions élastiques^[91]. En particulier, la PE dépend du modèle d'émission (perpendiculaire à la surface, cône d'émission...) considéré

pour les électrons^[92]. La PE définie par la théorie ne différera notablement du LPMI que si les collisions élastiques sont prises en compte. Enfin, il ne faut pas confondre la PE que je viens de définir avec la profondeur d'échappement correspondant à la profondeur maximale d'où proviennent les électrons ($\approx 3\lambda$) ; cette définition est plus "française" mais prête à confusion avec le terme de PE que j'ai défini à partir d'une tradition plus "anglo-saxonne".

Certains auteurs^[92,93] ont aussi défini une profondeur d'information (PI) correspondant à la profondeur, normale à la surface, dans laquelle est généré un pourcentage donné (en général 1-1/e) du signal. En l'absence de collisions élastiques (décroissance exponentielle de la fonction génératrice), tous ces termes sont bien sûr équivalents.

Finalement, dans le passé, le terme de libre parcours moyen a été utilisé pour désigner toutes les quantités définissables, c'est à dire PE, LA, PI et LPMI mais c'est en fait le type d'approche utilisé qui va définir la quantité caractéristique de la loi d'atténuation. Ma dénomination des termes suit celle proposée par Tanuma et coll.^[94]. En règle générale, il semble émerger de ce "flou" dans les définitions une certaine cohérence au niveau théorique ; du côté des utilisateurs, par contre, tout et son contraire a probablement été dit.

Historiquement, Seah et Dench^[95], ont, les premiers, tenté de trouver une relation définissant les LA, quoiqu'ils parlent de LPMI dans leur article. Après avoir compilé un maximum de données représentées dans leur courbe "universelle" qui rassemble les "LPMI" pour différents éléments à différentes énergies, ils ont proposé la relation empirique suivante :

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{14.3}{E_{\text{eV}}^2} + 0.54\sqrt{E_{\text{eV}}} \quad (\text{III.1.1-15})$$

Cette loi présuppose que la LA n'est fonction que de l'énergie des électrons ; cette hypothèse est parfaitement injustifiée. Jablonski et Tougaard^[89] ont, en effet, montré que la LA dépendait du système adsorbat/substrat choisi. Or les données de Seah et Dench provenaient de toutes sortes de situations expérimentales. En conséquence, la relation (III.1.1-3) est tout à fait inapte à fournir des valeurs exactes pour la LA ; elle donne tout au plus un bon ordre de grandeur (en général λ varie entre 5 et 50 Å). D'autre part, c'est probablement la non prise en compte des collisions élastiques qui mène à l'importante dispersion présente dans les courbes "universelles" proposées par certains auteurs^[89,96].

*** Surface libre :**

Une tabulation des LPMI (en particulier pour les métaux de transition ; gamme d'énergie 200-2000eV) a été donnée par Tanuma, Powell et Penn^[97]. Leur calcul se base sur une approche statistique développée par certains des auteurs^[98] et fait intervenir la fonction diélectrique mesurée optiquement^[99-101] ; les données de ce type sont effectivement disponibles pour la gamme d'énergie de photons désirée (1-2000eV). Ces auteurs n'avaient pourtant pas pu faire le lien le LPMI et la LA ou la PE. En tout cas leur LPMI est supérieur aux valeurs de PE mesurées.

Plus récemment, des travaux théoriques, essentiellement de type Monte Carlo, ont contribué à éclaircir un peu les choses, même si une telle approche repose plus sur des considérations statistiques que physiques. Un des avantages est qu'il n'est alors plus nécessaire d'injecter des résultats expérimentaux. Les trajectoires d'électrons sont simulées depuis leur émission jusqu'à l'émergence au niveau de la surface ; l'énergie et les sections efficaces des électrons sont obtenues à partir de la méthode des ondes partielles dans un potentiel de type Thomas-Fermi-Dirac. Dans ce formalisme, Ebel et coll.^[92] ont tabulé les valeurs de la PE (gamme 200-2400eV), en tenant compte des collisions élastiques, pour un grand nombre d'éléments. Les valeurs de la PE sont alors effectivement plus petites que celles du LPMI (de l'ordre de 30%) ; ces valeurs sont généralement en meilleur accord avec l'expérience.

Une approche analogue de Ferron et coll.^[93] a montré que, si les collisions élastiques sont prises en compte, le LPMI, la LA, la PE et la PI ne sont plus équivalents. La figure III.1.1-4 présente une compilation de leurs résultats pour l'or et le sodium.

* Une comparaison (fig a et b) entre leurs calculs (PE et PI) et le LPMI (évalué par différents modèles GR^[14], TPP^[94] et SD^[95]) est présentée. Pour Na, la comparaison peut se faire avec GR ou TPP puisque ces modèles sont bien adaptés pour un gaz d'électrons libre. L'écart du modèle TPP pour l'Au provient de la prise en compte des états "d". Il n'apparaît pas, au travers de ces deux figures, de relation simple entre la LA et le LPMI.

* Ces auteurs ont ensuite analysé la dépendance angulaire de la PI et de la PE normalisées au LPMI. Dans les figures c, d et e, les surprises sont de taille, puisqu'il est possible pour certains angles et certaines énergies d'obtenir des PE supérieures au LPMI pour une PI inférieure ; ceci va à l'encontre de l'idée généralement admise qui stipulait que la prise en compte des effets élastiques ne pouvait que provoquer une PE inférieure au LPMI. De plus le rendement obtenu à partir de la PE peut être plus grand que celui obtenu par le LPMI.

* Le rendement en fonction de l'énergie et de la profondeur d'origine des électrons est présenté sur la figure f. Visiblement l'effet de surface est en compétition avec l'effet normal (qui

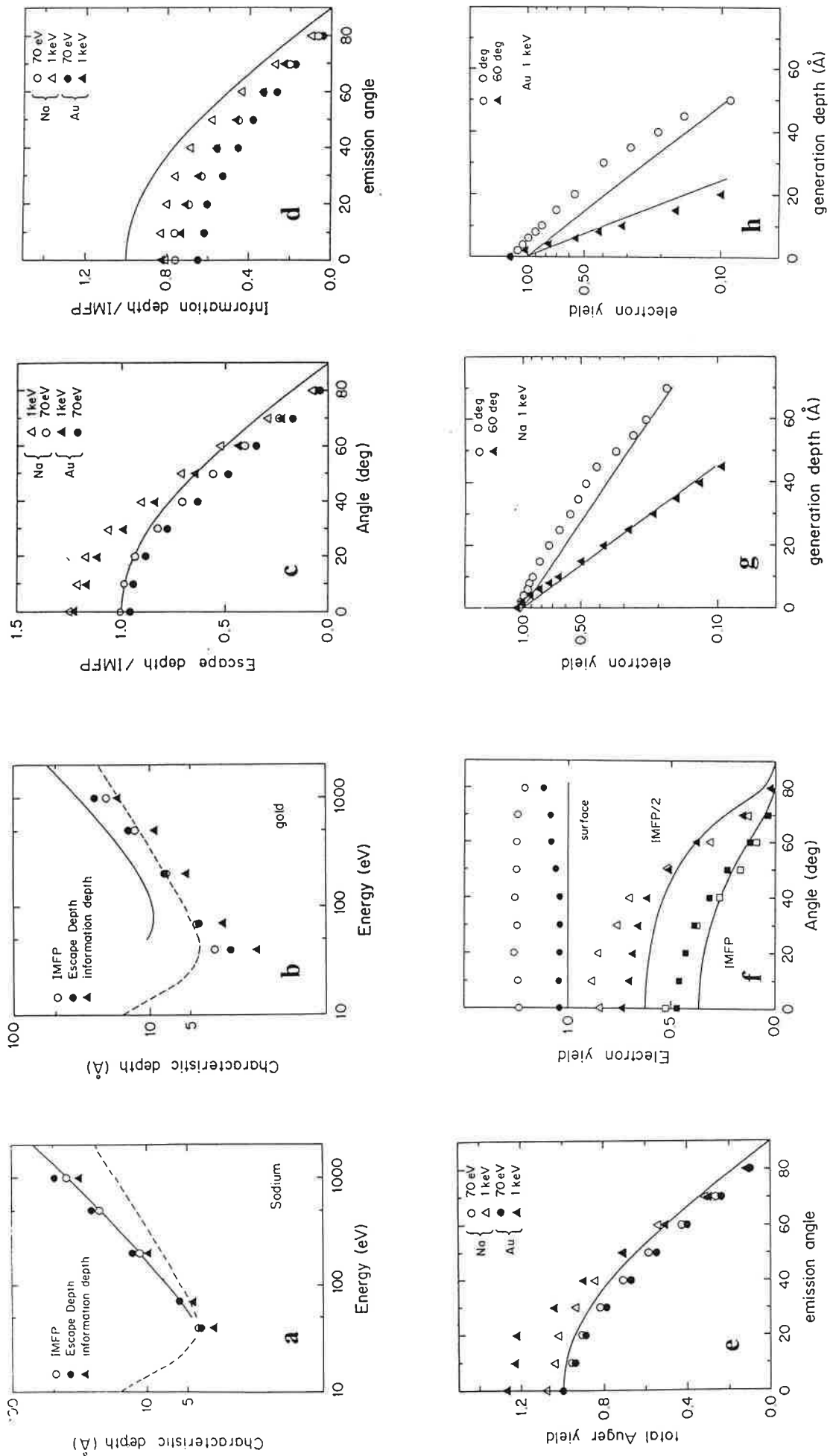


Figure III.1.1-4 Calcul des quantités : LPMI, PE, PI, LA pour divers critères.

prédit un allongement du trajet si des collisions élastiques ont lieu) ; c'est donc cet effet de surface, qui induit les surprises dans les figures c, d et e. En effet, au niveau de la surface les électrons émis vers l'arrière pourront être rétrodiffusés élastiquement et augmenter le rendement même si le chemin parcouru est plus grand. Il apparaît clairement aussi que la PE et le LPMI varient en fonction du matériau et de l'énergie et qu'il n'y a pas de relation simple entre ces deux quantités.

* Enfin, les deux dernières figures retracent le rendement pour deux angles en fonction de la profondeur à laquelle les électrons ont été générés ; elles montrent que le rendement peut augmenter alors que la PI diminue ; d'autre part une dérive par rapport à la loi exponentielle est observée pour les faibles angles d'émission. Ceci veut dire que l'effet de surface diminue lorsque l'angle d'émission devient de plus en plus rasant, ce qui se comprend aisément dans un raisonnement de type rétrodiffusion.

Cette étude montre à quel point la discussion devient délicate lorsque les caractéristiques inhérentes à la surface sont prises en compte. Ceci rejoint tout à fait le point de vue de W. Pauli "*The surface was made by the devil*". D'autre part, elle remet partiellement en cause les études angulaires par rapport à l'angle polaire en AES et XPS puisque dans ces études, l'effet de surface n'est pas pris en compte. La déviation par rapport à la loi exponentielle, dans le cas d'une surface, rend la notion de LA elle-même indéfinissable. Cependant cet écart reste faible ; une approche en terme de LA reste alors une approximation très raisonnable au vu des incertitudes de la méthode.

Finalement, même si la pléthore de définitions du LPMI peut à la rigueur paraître amusant ; une homogénéisation serait fort souhaitable et éviterait sûrement bon nombre de polémiques. En effet, la notion de LPMI est la clef de voûte de l'analyse de surface pour la quasi-totalité des techniques (AES, XPS, UPS...). Quelle que soit la définition retenue, ce qu'il est impératif de voir, c'est que la faible valeur du LPMI (quelques Å) est garante du caractère superficiel de l'information obtenue par les spectroscopies d'électrons. Malheureusement, il n'existe pas à l'heure actuelle de critère physique pertinent qui permette de savoir à quelle quantité calculée il faut comparer les LA expérimentales, quoique les PE semblent donner les meilleurs accords.

*** Adsorbat :**

Dans le cas de l'adsorbat, la situation se complique encore car tous les effets discutés précédemment seront présents mais, en plus, les électrons rétrodiffusés provenant du substrat vont aussi générer des électrons Auger dans l'adsorbat. Cet effet est pris en compte en ajoutant, au signal issu de A, le produit de ce signal avec le facteur de rétrodiffusion du

substrat r_s pour l'énergie des électrons Auger considérés. Le même raisonnement peut être tenu pour définir I_A^∞ mais en considérant cette fois-ci le facteur de rétrodiffusion r_a de A. En tenant compte de la loi d'atténuation III.1.1-2 écrite pour l'adsorbat et avec $R_\mu = 1 + r_\mu$ il vient :

$$I_A(d) = I_A^\infty (1 - e^{-d/\lambda_A(E_A)\cos\alpha}) \left[1 + \left(\frac{R_S(E_A)}{R_A(E_A)} - 1 \right) \cdot e^{-d/l_A} \right] \quad (\text{III.1.1-16})$$

où l_A est la longueur de rétrodiffusion^[102,103]; elle caractérise le passage de la situation de type film mince à la situation de type matériau massif (où $R_S(E_A)$ n'a plus de raison d'apparaître). Très peu de données sur l_A , $R_S(E_A)$ et $R_A(E_A)$ sont disponibles dans la littérature. Cependant, l_A est relativement grand par rapport aux dépôts que j'ai analysés ; dès lors le deuxième terme du produit se comportera comme une constante et pourra être intégré dans I_A^∞ que je considérerai dans la suite, pour alléger la notation, comme un paramètre contenant les sensibilités relatives. Alors :

$$I_A(d) = I_A^\infty (1 - e^{-d/\lambda_A(E_A)\cos\alpha}) \quad (\text{III.1.1-17})$$

Ainsi dans le cadre d'approximations somme toute acceptables, les intensités du substrat et de l'adsorbat pour une interface parfaite prennent une forme simple. Traditionnellement, ces formes sont raisonnablement extrapolées à des interfaces non parfaites même si certains des paramètres que j'ai définis ci-dessus perdent leur sens.

Notons que les épaisseurs déterminées à partir de ces expressions seront forcément entachées d'une certaine erreur et ce d'autant plus que l'interface est imparfaite. Une façon élégante de contourner le problème consiste à enregistrer les oscillations MEED/RHEED^[104] dues à la variation de la rugosité durant le dépôt, bien qu'une certaine controverse existe sur l'origine exacte de ces oscillations^[105].

La simplicité des expressions m'ouvre la possibilité d'établir dans la section suivante des relations analytiques permettant de comprendre le mode de croissance d'un adsorbat sur un substrat à partir de l'évolution des intensités Auger.

III.1.1.2.2. Application aux modes de croissance

Le mode de croissance peut être déduit des courbes obtenues en reportant la mesure de l'intensité de transitions Auger du substrat et/ou de l'adsorbat en fonction de la quantité de matière déposée. Dans cette partie, je vais montrer que les intensités Auger suivent des lois simples pour un mode de croissance donné. Ces lois varient suffisamment d'un mode à l'autre pour permettre une distinction entre ceux-ci si les conditions expérimentales ont été choisies de façon pertinente. Cependant, l'influence de contaminants peut être déterminante sur le mode de

croissance observé^[54]. Les surfaces que j'ai considérées ont été décontaminées avec soin et je ne tiendrai pas compte de ce problème dans la modélisation. Je me place donc dans une situation où la surface du substrat est parfaite et où les atomes de l'adsorbat arrivent à flux constant sur la surface. Dans un premier temps, je vais déterminer les expressions des intensités pour différents modes de croissance en insistant sur ceux que j'ai rencontrés effectivement dans mon travail ; puis je donnerai les diverses représentations des données qui constituent un très bon guide pour une analyse correcte.

*** Expressions des intensités pour différents modes de croissance :**

Comme je l'ai déjà signalé dans la partie II.1, hormis les trois modes classiques proposés par Bauer^[106], d'autres sont concevables et ce d'autant plus si l'on tient compte de l'influence de contaminants^[54,107]. Je vais présenter ceux que j'ai eu plus particulièrement à considérer.

♦ Mode Frank Van der Merwe^[108]

Le mouillage de la surface est parfait : les couches successives vont s'étaler parfaitement sur les précédentes. Pour une épaisseur d déposée, la loi d'atténuation du substrat est exponentielle cf III.1.1-1 mais expérimentalement cette loi est mieux représentée par une famille de droites dont la loi exponentielle n'est que l'enveloppe. Cette évolution a été comprise et modélisée très tôt par Gallon^[109,110] ; en effet, l'épaisseur d qui intervient dans la loi d'atténuation n'augmente pas linéairement. Les atomes sont de taille finie et l'atténuation obtenue pour une couche incomplète n'est pas celle d'une couche d'épaisseur moyenne représentant la même quantité de matière. La loi d'atténuation exponentielle n'est donc valable que pour des épaisseurs correspondant à des couches complètes. Entre ces points particuliers de la cinétique de croissance, l'évolution sera linéaire car chaque atome d'adsorbat écrante la même surface de substrat et atténuera celui-ci de la même quantité.

Un formalisme pratique peut être établi^[111,112], en fonction du taux de recouvrement, avec les conventions données dans III.1.1-1 si nous définissons : n le nombre de couches d'adsorbat complètes, $\Theta \in [0,1]$ le recouvrement de la $n+1$ nième couche, $k_e = \exp(-d_{1ML}/\lambda_A(E_e)\cos\alpha)$ le coefficient d'atténuation ($e=S$ ou A). Alors il vient facilement :

$$I_S(n) = I_S^\infty k_S^n (1 + \Theta(k_S - 1)) \quad (\text{III.1.1-18})$$

Des calculs plus détaillés tenant compte de paramètres plus ou moins accessibles existent dans la littérature.

Le même raisonnement peut être tenu pour l'adsorbat : l'évolution de l'intensité d'un pic de l'adsorbat sera aussi représentée par une famille de droites contenue dans une enveloppe exponentielle. Chaque atome arrivant sur la surface augmentera linéairement le signal mais atténuera aussi les atomes d'adsorbat des couches sous-jacentes, alors :

$$I_A = I_A^\infty \cdot (1 - k_A) \cdot (\Theta k_A^n + (1 - k_A^n)/(1 - k_A)) \quad (\text{III.1.1-19})$$

Ces expressions dépendent du temps de dépôt par l'intermédiaire de Θ . Pour une densité de couches successives constante, le temps de complétion de chacune sera identique et Θ sera simplement proportionnel au temps. Il arrive que tel ne soit pas le cas^[113] ; alors, seule une partie proportionnelle à la plus forte densité du segment linéaire considéré sera décrite pour la complétion de la couche et non la totalité ; les différents segments de droites calculés devront être assemblés pour obtenir une courbe continue. Lorsque le coefficient de collage varie d'une couche à l'autre, la loi expérimentale ne sera plus exponentielle ; il sera facile de la retrouver en associant des temps différents pour la complétion de chaque couche, ce qui revient à étirer ou à comprimer les segments de droites les uns par rapport aux autres lors du passage d'une échelle en Θ à une échelle en temps.

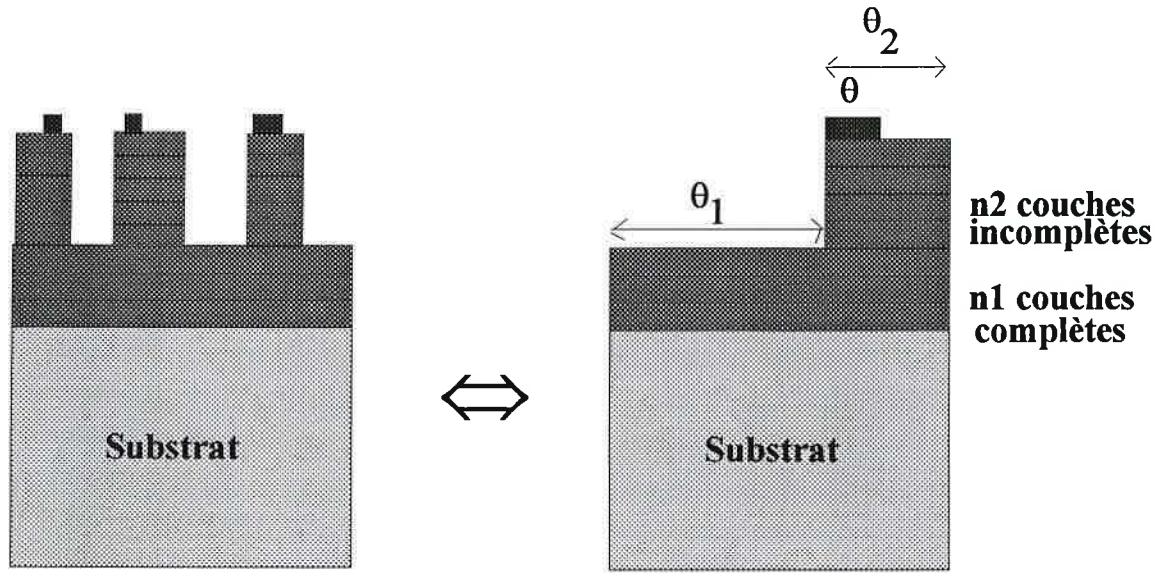
Les possibilités d'écart par rapport à la loi exponentielle sont nombreuses même si le mode de croissance reste de type couche par couche ; une analyse correcte nécessitera donc un grand nombre de points expérimentaux entachés d'une erreur aussi faible que possible. Il faudra, en pratique, trouver le meilleur compromis entre le temps d'acquisition des spectres et leur qualité. Une des solutions possible est de déposer l'adsorbat avec des flux très faibles.

♦ Mode Stranski-Krastanov^[114]

Dans cette situation, n_1 couches sont parfaitement complétées puis une croissance d'îlots est observée. Une modélisation simple peut se faire à partir de la figure ci-après : n_1 couches sont complètes ; les îlots ont tous une hauteur de n_2 couches ; Θ_1 est la proportion de surface libre, Θ_2 est la proportion de surface couverte par des îlots. Alors pour $0 < \Theta < \Theta_2$:

$$\begin{aligned} I_{A/S}(n) &= \Theta_1 I_S(n_1) + \Theta_2 I_{A/S}(n_2) + \Theta I_{A/S}(n_2 + 1) - \Theta I_{A/S}(n_2) \\ I_S &= I_S^\infty \cdot k_S^{n_1} \cdot (\Theta_1 + k_S^{(n_2 - n_1)} (1 - \Theta_1 + \Theta (k_S - 1))) \\ I_A &= I_S^\infty (1 + \Theta_1 (k_A^{n_2} - k_A^{n_1}) - k_A \cdot (1 + k_A^{n_2 - 1} + \Theta (k_A^{n_2} \cdot (1 - k_A)))) \end{aligned} \quad (\text{III.1.1-20})$$

On pourra vérifier très facilement que le cas $\Theta_1 = 1$, $\Theta_2 = 0$ et $n_1 = n_2$ correspond au mode de croissance couche par couche.



Dans ce mode, il y a une brisure très nette après la complétion des n_1 premières couches ; elle est en principe plus facile à déterminer que pour la croissance de type couche par couche^[54]. Notons qu'ici θ_1 est un paramètre supplémentaire par rapport au mode couche par couche ; ceci laisse plus de possibilités d'ajustement.

Des expressions plus complexes faisant intervenir des paramètres tels que la densité relative des couches existent dans la littérature^[115-117] ; ce genre de formules n'apporte guère d'avantages hormis la multiplication des variables ajustables.

◆ Mode multicouches simultanées^[54]

Ce mode est un cas intermédiaire entre la croissance couche par couche et la croissance de type Stranski-Krastanov. Après la croissance de n ($n=0,1,\dots$) couches parfaites, le mouillage de la surface devient moins bon et des îlots se forment. Cependant les îlots se construisent couche par couche. Une évolution de ce type peut être reliée à une diffusion de surface insuffisante par rapport au flux d'atomes incidents.

Une modélisation de ce mode n'est pas nécessaire ; il est aisé de comprendre que la croissance d'une couche avant la complétion de la précédente entraîne une atténuation des brisures. La première brisure pourra quand même être trouvée en minimisant la somme des écarts quadratiques moyens (calculée pour les droites ajustées de chaque côté du point qui est supposé représenter la brisure) évaluée pour chaque point dans la région à tester.^[54]

De même, il est clair que la précision des mesures ne permet pas de distinguer ce mode du précédent pour des couches quasi-pleines. Seule une analyse par imagerie STM permettra de trancher la question, comme par exemple pour le système Co/Cu(111)^[104].

♦ Mode Volmer-Weber^[118]

Dans ce mode, aucune couche complète n'est formée ; il n'est donc pas nécessaire d'introduire un nouveau formalisme. L'expression du mode Stranski-Krastanov s'applique ici en posant simplement $n_I=0$.

♦ Modèle d'îlots pyramidaux

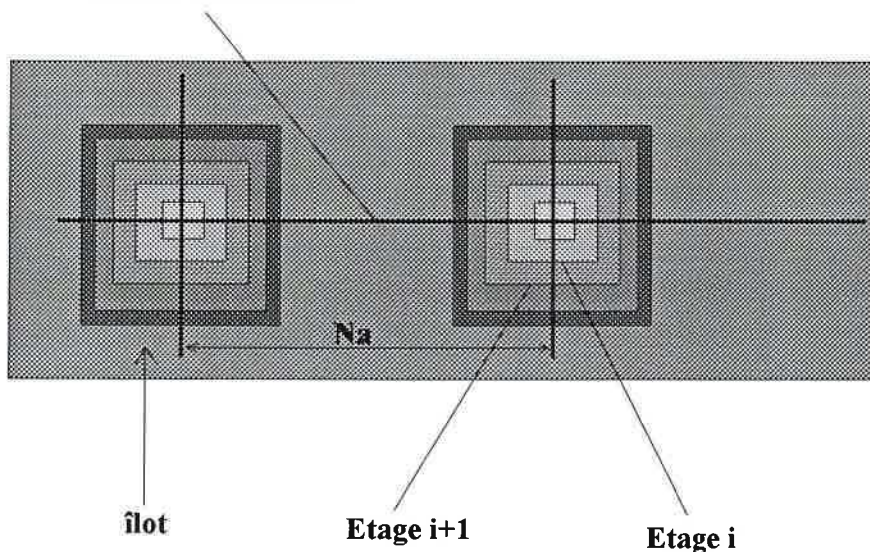
Les îlots en forme de pavé utilisés pour les modélisations des modes précédents sont fort peu réalistes. En général les îlots, lorsqu'il y en a, adoptent plutôt une forme pyramidale. De plus la densité de nucléation ne peut être prise en compte dans la description du mode VW. Je vais développer dans ce paragraphe une modélisation qui permet d'évaluer les intensités de substrat et d'adsorbat pour une croissance en îlots pyramidaux.

Considérons avant tout quelques hypothèses simplificatrices qui n'otent rien à la généralité de la description mais simplifient le calcul (figure ci-dessous):

- (i) la surface est considérée comme un réseau carré, chaque noeud étant un site d'adsorption ; il y a N sites par unité de surface et la maille vaut a .
- (ii) les atomes d'adsorbat sont supposés être équivalents à des cubes d'arête a .
- (iii) tous les îlots croissent de la même façon.
- (iv) à chaque nouvel étage, le nombre d'atomes de l'arête augmente de 1.

Les îlots ont une hauteur maximale lorsque leurs bases se touchent. La croissance ultérieure peut combler les lacunes ou être de type couche par couche en maintenant les îlots en surface. La modélisation de l'étape ultérieure rejoint donc des cas déjà traités. J'aborderai la succession de modes un peu plus loin.

Réseau de nucléation



La hauteur maximale atteinte avant que les îlots ne se touchent est H pour une hauteur n_{\max} . Sa surface basale S sera telle que $S=H^2=(n_{\max} \cdot a)^2$. Sachant qu'il y a N sites par unité de surface et qu'alors celle-ci est complètement couverte, nous avons $N \cdot (n_{\max} \cdot a)^2=1$ (surface normalisée à 1). La hauteur maximale possible en fonction de la densité de nucléation s'écrit alors :

$$n_{\max} = \frac{1}{a \cdot \sqrt{N}}$$

Afin de pouvoir comparer les courbes d'intensités avec l'expérience, il faut calculer le nombre de couches complètes équivalentes que représentent les îlots. Pour N îlots par unité de surface, de hauteur $n \leq n_{\max}$, le nombre d'atomes déposé vaut $n(n+1)(2n+1)/6$ et la surface totale qu'ils occuperaient en mode couche par couche, exprimée en monocouches vaut : $n(n+1)(2n+1)/6(n_{\max} \cdot a)^2$.

Vu du dessus, nous constatons qu'il faut faire la somme de contributions d'intensité qui ont traversé une, deux, trois... couches. Ceci se ramène au calcul en mode couche par couche. Ce seront donc les mêmes expressions pour l'intensité mais affectées de la surface correspondante à chaque étage. Le problème se ramène à la détermination de la proportion de surface recouverte par 1,2,3... n couches d'adsorbat. Ensuite on fera la somme étage par étage des produits entre les intensités pour n couches d'adsorbat et la proportion de surface correspondante. Il n'est pas nécessaire d'évaluer les intensités atome par atome ; une évaluation "couche d'îlot complète" par "couche d'îlot complète" est largement suffisante pour déterminer l'allure des courbes. Ainsi pour $n \leq n_{\max}$ étages complets les expressions des intensités sont :

$$I_S(n) = I_S^\infty \left[\frac{n_{\max}^2 - n^2}{n_{\max}^2} + \sum_{p=1}^n \frac{p^2 - (p-1)^2}{n_{\max}^2} k_S^{-(n-p+1)} \right] \quad (\text{III.1.1-21})$$

$$I_A(n) = I_A^\infty \left[\sum_{p=1}^n (1 - k_A) k_A^{-(n-p)} \frac{p^2}{n_{\max}^2} \right] \quad (\text{III.1.1-22})$$

Une expression complètement analytique en fonction de l'épaisseur déposée n'est plus possible pour ce mode.

◆ Mode diffus

Comme nous allons le voir pour des cinétiques de croissance à 300°C, la diffusion peut entraîner la croissance d'un alliage. Pour cette situation, je suppose que l'alliage est homogène, de composition S_xA_{1-x} et croît par substitution d'atomes ; ceci revient à dire que les atomes A viennent s'insérer dans la matrice S, à partir de la surface, en direction du volume, au fur et à mesure de l'évolution du dépôt. Cette fois-ci Θ représentera la part d'alliage S_xA_{1-x} dans la couche en formation. Le temps correspondant à une monocouche pour la cinétique sera le produit entre le temps en mode non diffus et x ; ceci rendra l'aspect de la courbe bien plus proche d'une exponentielle que le mode Frank Van der Merwe. L'expression des intensités dans ces hypothèses est :

$$\begin{aligned} I_S &= I_S^\infty (k_S^n x \Theta (k_S - 1) + 1 - x(1 - k_S^n)) \\ I_A &= I_A^\infty (1 - k_A) x (\Theta k_A^n + (1 - k_A^n) / (1 - k_A)) \end{aligned} \quad \text{C(III.1.1-23)}$$

◆ Succession de modes

Toutes les combinaisons entre les modes que j'ai donnés ci-dessus sont envisageables. Il suffira d'introduire l'intensité finale d'un mode à la place de l'intensité $I_{A/S}^\infty$ du mode suivant. Evidemment l'établissement des expressions analytiques, à ce stade, constitue plutôt un exercice de style et est sans grand intérêt.

◆ Calcul à partir d'une situation modèle

Finalement il sera toujours possible de modéliser les intensités pour des situations figées ; ce sont alors des rapports d'intensités entre plusieurs éléments qui constituent l'information recherchée^[119]. Ce genre d'approche n'est pas, en général, une preuve pour un empilement donné mais permet de discuter des variations d'intensités relatives ou de confirmer d'autres méthodes d'analyse.

*** Représentation des données :**

Différents modes de représentations^[54,111] ont été proposés pour rendre l'analyse des cinétiques de croissance aussi précise que possible. Je vais rappeler brièvement chacune d'entre elles en précisant leurs avantages et inconvénients. Les expressions analytiques données précédemment sont valables en mode $I=f(t)$; il est facile de déterminer les expressions dans les autres modes. Des illustrations des différentes représentations pour les divers modes de croissances seront données au chapitre IV.

♦ $I=f(t)$ (aussi appelée As-t) (signal Auger en fonction du temps):

Cette représentation est de loin la plus simple et la plus répandue ; il suffit de représenter les intensités en fonction du temps de dépôt. Malheureusement c'est aussi la représentation qui mène le plus facilement à des erreurs ; toute évolution monotone pourra en général être représentée par une exponentielle. D'autre part l'évolution des pics d'énergie supérieures à 500 eV n'est plus guère représentative d'un mode de croissance ; le LPMI est alors très grand et les électrons proviennent de grandes profondeurs ; ces pics ne seront donc pas sensibles à de petites variations en surface. Cependant, corrélé aux autres représentations, l'ajustement en mode As-t permet d'obtenir des informations significatives pour des épaisseurs supérieures à celles pour lesquelles les autres représentations sont adaptées.

Une autre version de cette représentation consiste à reporter tout simplement le logarithme népérien des intensités en fonction du temps afin de vérifier plus facilement la présence ou non d'une loi exponentielle.

♦ $I_{\text{Ads}}/I_{\text{Sub}}=f(t)$ (Rapport d'intensité) :

La représentation du rapport I_A/I_S dépend fortement du rapport des LPMI ce qui diminue d'autant le nombre de paramètres. Elle est la plus sensible lorsque I_A et I_S varient rapidement, c'est à dire lorsque les LPMI sont faibles. Cette représentation apportera une analyse fine et précise si les deux pics sont de basse énergie, et pour des épaisseurs inférieures à 3 couches. Son intérêt est également d'être indépendante des malfunctions d'intensité du faisceau incident.

♦ $I_{\text{Sub}}=f(I_{\text{Ads}})$

Dans ce cas, le paramètre "temps" est éliminé entre les intensités ce qui a pour avantage de s'affranchir des problèmes liés à la constance du flux d'évaporation. Cette représentation permet de discriminer les modes de croissance si l'une des intensités évolue rapidement et

l'autre lentement ; elle est donc particulièrement adaptée lorsqu'un pic est de basse énergie et l'autre de haute énergie. Par contre, si les LPMI sont proches, aucune information ne pourra être tirée de cette représentation. De même que pour le rapport cette représentation n'est sensible qu'aux toutes premières couches.

♦ Rapport de dérivés $((dI_A/dt)/(dI_S/dt))$

Tomelli et coll.[120] ont récemment proposé de représenter le rapport des dérivées $(dI_A/dt)/(dI_S/dt)$ en fonction du temps de dépôt. Cette représentation permet de déterminer la présence ou non de relaxations dans les couches déposées. Son application nécessite aussi de grandes différences au niveau des LPMI. Elle reste quand même délicate à mettre en oeuvre puisque la dérivation introduit beaucoup de bruit dans les données.

D'autres représentations peuvent encore être imaginées pour éliminer l'un ou l'autre des paramètres mais en général l'application de celles que je viens de détailler est largement suffisante pour décrire correctement la croissance.

Il reste que, quelle que soit la représentation, la comparaison expérience-calcul impose de substituer à l'échelle en temps, une échelle en épaisseur déposée, c'est à dire de connaître le taux de dépôt (flux).

Si, même avec ces outils, fournis par l'analyse Auger, une conclusion catégorique ne peut être établie, la confrontation des différentes représentations constitue une excellente approche qui doit être complétée par d'autres méthodes. Je reviendrai sur l'aspect pratique du traitement des données au chapitre IV.

III.1.2. Spectroscopie de pertes caractéristiques (EELS)

L'approche expérimentale que je vais avoir de cette spectroscopie sera assez succincte ; je ne vais donc pas développer cette méthode dans tous ses détails. Les développements récents de cette spectroscopie relèvent du domaine des pertes caractéristiques à haute résolution (HREELS) qui nécessitent la maîtrise parfaite des caractéristiques des électrons incidents (E, \vec{k}) ; nous n'avons pas accès à ce type d'information dans les expériences que je décrirai. Je me limiterai donc dans la présentation qui va suivre au processus général en développant les points qui nous seront nécessaires pour la discussion des résultats.

Une première approche générale simple, très complète et bien illustrée, a été fournie par B.Gauthé^[121]. Les modes de vibration collectifs sont traités^[124] simplement par C.Kittle^[122]. Des exposés plus complexes tenant compte des caractéristiques de la source sont donnés par C.Wenhenkel^[123] qui traite en particulier le cas des métaux nobles et par J.Daniels^[124]. Ces approches sont basées sur la théorie de la diffusion ; celle-ci est décrite par M.Gell-Mann et M.L.Goldberger^[125]. Un certain nombre de travaux théoriques ont porté plus particulièrement sur les oscillations collectives dans les métaux ^[126-132], dans les semi-conducteurs^[133,134], sur les surfaces^[135-137] et sur les interfaces^[137,138]. L'implication de ces phénomènes par rapport à d'autres spectroscopies d'électrons a aussi été analysée^[139]. D'autre part, un certain nombre de travaux plus expérimentaux existent sur les métaux de transition^[146], sur leurs oxydes^[147-152] et sur les alliages^[153].

Je vais à présent décrire le processus élémentaire puis je m'intéresserai aux oscillations collectives dans les situations qui nous intéressent.

III.1.2.1. Processus élémentaire

Le principe de cette spectroscopie repose sur l'analyse des électrons après interaction avec la matière. Expérimentalement cette technique peut être mise en œuvre de deux façons distinctes :

- en considérant la transmission d'un faisceau d'électrons de forte énergie cinétique (10 à 50 keV) par des échantillons minces. C'est la méthode qui fut employée historiquement. Les effets induits par les surfaces peuvent être mis en évidence en variant l'épaisseur de l'échantillon.

- en analysant les électrons de faible énergie cinétique (100 à 2000 eV) rétrodiffusés par une surface sous ultravide. Aux très faibles énergies cinétiques, la faible pénétration des électrons accentuera les effets de surface.

Les électrons peuvent subir durant leur passage dans la matière plusieurs types d'interaction, soit dans l'ordre d'importance :

- Des chocs élastiques exclusivement qui contribuent au pic élastique ; l'énergie des électrons sera celle du faisceau primaire.

- Des chocs inélastiques quelconques qui contribuent à générer le fond continu dans le spectre d'électrons rétrodiffusés.

- Des chocs inélastiques caractéristiques de l'échantillon :

- * Les électrons incidents peuvent permettre la promotion d'un électron de coeur vers un état au dessus du niveau de Fermi. Cette spectroscopie agit alors comme une spectroscopie d'états vides^[154]. En particulier, les seuils d'ionisation pour les niveaux les moins liés sont accessibles par cette technique. Ce type d'interaction donne lieu à des pics de pertes à relativement grande énergie (20 à 100eV). Notons que cette spectroscopie n'est pas pour autant comparable à l'absorption X car la probabilité qu'une quantité d'énergie δE soit échangée entre l'électron incident et un électron du milieu varie approximativement comme $1/\delta E$. Le spectre de pertes caractéristiques s'atténue donc bien plus rapidement avec l'énergie cédée que pour l'absorption X.

- * Ce processus donne aussi lieu aux transitions inter- et intra-bande. Dans ce cas, l'électron incident cède l'énergie nécessaire au transfert d'une bande vers l'autre. Cet aspect a été utilisé particulièrement pour sonder les niveaux d'impureté et les états de liaison dans les semi-conducteurs. Cette interaction donne lieu à des pertes de très faible énergie (0 à 20eV).

- * Des oscillations collectives du plasma d'électrons de valence. Les oscillations de ce type sont quantifiées et dépendent de la densité d'électrons par unité de volume. Nous verrons dans les paragraphes suivants que l'énergie de ces pertes dépendent non seulement de la nature chimique des atomes mais aussi de leur configuration : Volume, surface, interface ou alliage.

Malheureusement, les spectres de pertes ne se réduisent pas aux seuls effets cités. En effet, rien n'empêche un électron de subir plusieurs chocs inélastiques de nature identique ou différente. Ainsi le spectre de pertes sera généralement constitué de chacun des effets cités, de leurs harmoniques et de toutes les combinaisons possibles entre les harmoniques et ceci quelle que soit l'origine physique des pertes mises en jeu.

Je vais à présent aborder d'une façon très simple l'interprétation théorique de ces spectres caractéristiques en m'appuyant d'abord sur les oscillations libres présentes dans le cas du gaz d'électrons libres puis celles d'un diélectrique. Cette approche fait une abstraction totale de la conservation du vecteur d'onde. Cette dernière n'est en fait importante que pour l'interprétation de spectres de haute résolution (HREELS). Du point de vue de l'utilisation que j'aurai à faire des spectres de pertes, une telle approche n'est pas nécessaire.

III.1.2.2. Le gaz d'électrons libres

III.1.2.2.1. Cas d'un matériau

Nous allons aborder dans ce paragraphe les oscillations libres pour un gaz d'électrons libres. Un tel gaz dénommé plasma ou jellium est représentatif d'un milieu complètement ionisé d'électrons et d'ions positifs mais globalement neutre. Ce sont les interactions coulombiennes qui s'exercent entre les particules qui sont à l'origine de la corrélation des mouvements à grande distance. Toute variation locale de la densité de charge va être rapidement compensée par le mouvement des électrons qui vont rétablir la neutralité, sachant que, compte tenu de leurs masses, le mouvement des ions est négligeable. Cependant, dans certaines conditions particulières, le gaz d'électrons peut être soumis à des oscillations périodiques correspondant à des variations périodiques de la densité de charge électrique.

Ceci peut se décrire très facilement. Si nous considérons un électron de charge e et de masse m soumis à un champ électrique E , son mouvement est décrit par la relation :

$$m \frac{dx}{dt} = -eE$$

Si le champ électrique est périodique, il peut s'écrire sous la forme $E = e^{-i\omega t}$ où ω est la pulsation. De plus, si P est la polarisation du milieu, la fonction diélectrique s'écrit comme :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)}$$

et comme $P(\omega) = -nex = -(ne^2/m\omega^2)E$ où n est le nombre d'électrons par unité de volume, alors en posant $\omega_p^2 = ne^2/m\varepsilon_0$, nous avons $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$.

Signification physique de ω_p

* Pour des modes optiques transversaux, la relation de dispersion des ondes électromagnétiques s'écrit : $\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 K^2$.

Si $\omega < \omega_p$ alors $\varepsilon(\omega) < 0$ et il n'y a pas de propagation.

Si $\omega > \omega_p$ alors $\varepsilon(\omega) > 0$ et il y a propagation avec $\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 K^2$.

Nous pouvons associer à ω_p une longueur d'onde $\lambda_p = 2\pi c / \omega_p$ et il apparaît alors que ω_p représente la fréquence de coupure en-dessous de laquelle les ondes électromagnétiques

sont réfléchies par le milieu. Ce point explique en particulier la transparence des métaux nobles à certaines radiations UV.

* Pour des modes optiques longitudinaux dans le plasma, les fréquences sont données par $\varepsilon(\omega_L)=0$. Il vient de suite $\omega_L=\omega_p$. Donc, pour la fréquence de coupure, il y a un mode longitudinal de vibration pour les électrons. Ceci correspond au déplacement en bloc d'une tranche de jellium d'électrons. La relation de dispersion pour des ondes longitudinales est fonction du vecteur d'onde \vec{k} : $\omega \approx \omega_p (1 + \frac{3}{10} \frac{k^2 v_F^2}{\omega_p^2} + \dots)$ où v_F est la vitesse des électrons au niveau de Fermi. Lorsque k tend vers 0, alors ω tend vers ω_p , ce qui veut aussi dire que l'énergie de plasma E_p augmente lorsque ω_p augmente.

Dans les métaux, l'énergie nécessaire à l'excitation des oscillations collectives est beaucoup plus grande que l'énergie moyenne d'agitation thermique (de l'ordre de kT), et par suite du principe d'exclusion, aucun électron du métal ne peut perdre l'énergie nécessaire à la création d'un plasmon. Cependant, un électron d'origine externe qui traverse le métal et dont l'énergie est suffisante, pourra exciter de telles oscillations ; en effet, aucune perturbation de l'équilibre des charges ne peut se propager en avant de l'électron incident, si celui-ci possède une vitesse supérieure à la vitesse de propagation des oscillations collectives. Par suite de la quantification des oscillations du plasma, l'électron ne pourra céder son énergie qu'en quantités discrètes et bien déterminées correspondant à l'énergie d'un plasmon.

Nous venons de voir que, sous l'effet d'un champ électrique variable, les électrons du jellium pouvaient vibrer à une fréquence de plasma bien déterminée qui dépend de la densité électronique. Nous allons maintenant considérer des cas où cette densité change par rapport au cas d'un matériau massif.

III.1.2.2.1. Cas d'une surface

L'espace est réparti en deux domaines, l'un étant le plasma ($z>0$) et l'autre le vide ($z<0$). Le potentiel électrostatique V doit vérifier l'équation de Laplace : $\Delta V=0$. Les solutions sont de la forme $V(x,z)=A.\cos(kx).e^{-kz}$. Dans le vide, avec $z<0$ nous avons $U_0=A.\cos(kx).e^{-kz}$. De plus $\vec{E} = -\vec{\nabla} V$ et $D=\varepsilon(\omega)E$ pour $z>0$ et $D_0=E_0$ pour $z<0$. La continuité de la composante normale de D impose $\varepsilon(\omega)=-1$, ce qui entraîne $\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega_s^2}=-1$. La fréquence d'oscillation du plasma en surface vaut donc $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$. Stern et Ferrell^[127] ont montré plus généralement que les fréquences de plasma en volume et en surface sont liés par la constante diélectrique du milieu qui baigne la surface de l'échantillon, soit : $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon}}$. Pour une

surface conductrice propre, sous vide, ϵ vaut 1 mais la présence d'une pellicule d'isolant^[127] (de l'oxyde par exemple) entraîne une décroissance de ω_s . R.H.Ritchie a montré que, dans le cas d'une couche de particules sphériques, la relation devient $\omega_s = \omega_v / \sqrt{3}$.

III.1.2.2.2. Cas d'une interface

Si nous considérons deux milieux indexés 1 et 2 nous devons avoir :

$$\begin{aligned} D_1 &= \epsilon_1(\omega) E_1 & \text{avec} & & \epsilon_1 &= 1 - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_1^2} \\ D_2 &= \epsilon_2(\omega) E_2 & \text{avec} & & \epsilon_2 &= 1 - \frac{\omega_{p2}^2}{\omega_2^2} \end{aligned}$$

Les conditions aux limites imposent que $\epsilon_2(\omega) = -\epsilon_1(\omega)$ et qu'à l'interface $\omega_1 = \omega_2 = \omega_I$. Des relations précédentes, nous tirons la pulsation d'oscillations du plasmon d'interface ω_I tel que : $\omega_I^2 = (\omega_{p1}^2 + \omega_{p2}^2) / 2$. Evidemment, pour un dépôt mince, la présence d'un plasmon d'interface et d'un plasmon de surface n'est pas du tout exclue. Il faut noter que, contrairement aux spectroscopies habituelles (XPS, AES...), il n'y a jamais combinaison de plusieurs pics dus aux oscillations collectives. Pour un environnement et une densité électronique donnés, il y a une seule fréquence de vibration et non une somme de composantes des environnements qui ont mené à la configuration finale.

III.1.2.2.3. Cas d'un alliage

Dans ce cas, comme pour III.1.2.2.2, la fréquence de vibration sera intermédiaire entre celles de chaque élément pur. Mais une seule fréquence existera, celle qui caractérise l'alliage. Cependant des harmoniques particulières peuvent apparaître dans le spectre de l'alliage. La position relative des plasmons dépend de la concentration. En général, la position du plasmon évolue linéairement en fonction de la concentration^[153].

$$\omega_A \approx (\omega_1 - \omega_2)c + \omega_2 \text{ où } c \text{ est la concentration de 1 dans 2.}$$

L'importance des plasmons peut être, de plus, influencée par la répulsion coulombienne des électrons à courte portée entraînant l'annulation de sa charge à grande portée. Ce point est aussi un phénomène collectif et réduit le nombre de chocs individuels à paramètre d'impact élevé et par conséquent diminue aussi la décroissance générale de l'intensité des pics de pertes.

III.1.2.2. Théorie diélectrique

Le formalisme des pertes caractéristiques peut être généralisé pour tenir compte à la fois des excitations collectives et individuelles pour des électrons libres ou liés en introduisant la constante diélectrique complexe. Dans ce formalisme, les isolants peuvent être considérés.

La probabilité P pour qu'un électron incident cède aux électrons du milieu traversé une énergie $\hbar\omega$ est proportionnelle [156-158] à la partie imaginaire de l'inverse de la constante diélectrique longitudinale complexe $\varepsilon(\omega)$:

$$P \propto \text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2},$$

ε_I et ε_R étant les parties imaginaires et réelles de ε . L'expression $\text{Im}(1/\varepsilon)$ est la fonction perte d'énergie. Elle représente la distribution des pertes d'énergies des électrons en fonction de l'énergie. Lorsque les conditions $\varepsilon_I=0$ et $\varepsilon_R \ll 1$ sont satisfaites pour une même fréquence ω_p ; l'énergie cédée au milieu correspond alors à l'excitation des oscillations collectives. Lorsque ε_R est très petite, la fréquence effective ω_p de ces oscillations est solution de l'équation :

$$\varepsilon_I = 1 - \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \sum_i \frac{f_i}{\omega^2 - \omega_i^2} = 0$$

Cette relation inclue la contribution de toutes les transitions électroniques, chacune étant caractérisée par une énergie $\hbar\omega_i$ et une force d'oscillateur f_i . En négligeant les niveaux profonds et en tenant compte de $\sum f_i \cong n$ où n est le nombre d'électrons libres par unité de volume, la même fréquence de plasma que pour les oscillations libres est obtenue. Ceci constitue un cas limite qui n'est vrai que si les excitations collectives sont nettement séparées des autres excitations. Dans tous les autres cas, la fréquence d'oscillation du plasma est modifiée. Je reviendrai sur ce point quand nous aborderons les pertes caractéristiques au chapitre VI.

Passons à présent à l'exposé des principes et caractéristiques de la photoémission.

III.1.3 LA PHOTOEMISSION

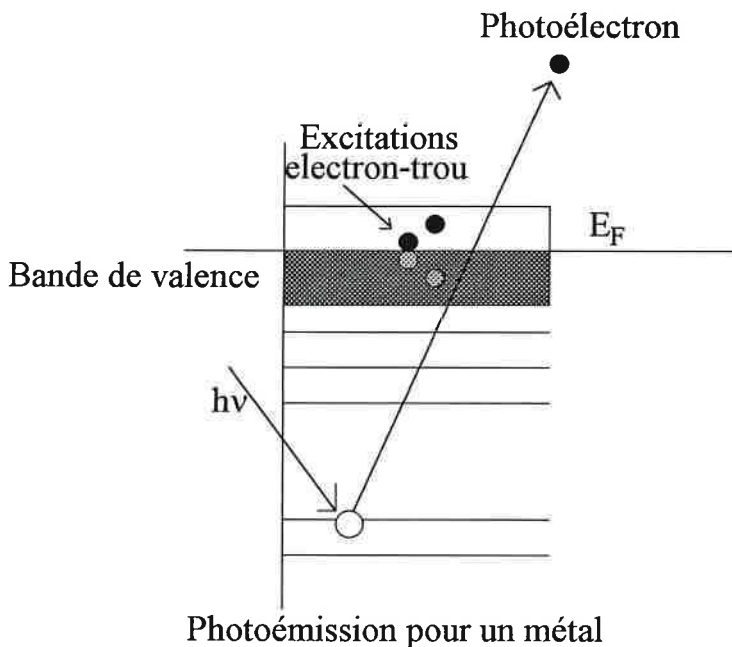
Tout comme pour l'émission Auger, cet effet a été découvert bien avant qu'une application potentielle ne soit imaginée. En effet, la photoémission ne repose sur rien d'autre que sur l'effet photo-électrique qui a été découvert au début du siècle et interprété par Einstein^[159]. Ici aussi la démarche, qui a mené à la spectroscopie de surface puissante que nous connaissons aujourd'hui, est passée par différentes étapes clés tant du point de vue expérimental que théorique. L'aspect théorique a connu son essor à partir du modèle semi-phénoménologique de Spicer en 1958^[160] et a été largement complété et discuté par de nombreux auteurs. L'analyse détaillée des spectres de photoémission de niveaux de coeur a été initiée par Hagström et al en 1964^[161] ; c'est leur travail qui a mis en évidence les fortes potentialités sous-jacentes de cette spectroscopie. L'interprétation et la décomposition des spectres ont été rendu possibles grâce à la célèbre formule de Doniach et Sunjic à partir de 1970^[162]. Enfin une dernière étape significative, qui depuis a engendré un nombre croissant de travaux, a été la découverte de la photoémission de surface par Citrin et al. en 1978^[163].

De même que pour l'analyse Auger, je ne prétends pas couvrir la totalité de ce que l'on peut dire sur la photoémission mais les points qui me sont les plus utiles pour la discussion des résultats expérimentaux, de nombreux ouvrages et articles de revue ayant été publiés sur ce sujet^[164-169].

III.1.3.1. Approche candide - Introduction

Le processus que nous allons décrire dans cette partie semble *a priori* très simple (figure III.1.3-1). Au départ, le système se trouve dans l'état initial $|i\rangle$; au temps $t=t_0$, un photon (vecteur d'onde \vec{k} , polarisation ϵ) est absorbé et le système atteint un état excité final $|f\rangle$. En accord avec la loi énoncée par Einstein ($E_{\text{cin max}} = \hbar\omega - \phi$), un photoélectron sera émis si l'énergie de photon incident est suffisante pour placer l'électron au-dessus du niveau du vide. La notion de paquet d'énergie en tant que description du photon est contenue implicitement dans ce qui précède, ce qui mène naturellement à une description quantique du processus. Nous devons donc comprendre la transition de $|i\rangle$ vers $|f\rangle$ en nous basant sur les lois de conservation de la mécanique quantique.

Figure III.1.3-1



Malheureusement, il ne s'agit pas de décrire l'interaction entre un photon et un électron pris séparément mais l'interaction d'un photon avec un système de N électrons en interaction ; l'énergie du photoélectron traduira alors non seulement son état initial mais aussi la multitude de phénomènes auxquels il peut être statistiquement soumis pendant son parcours de l'atome émetteur jusqu'à l'analyseur.

Après avoir montré les limites d'une description quantique générale, je vais présenter la manière traditionnelle par laquelle le problème est résolu (ou du moins abordé). Dans un premier temps, l'électron qui va interagir est considéré comme le seul acteur du processus ; c'est l'approximation des électrons indépendants. Puis, dans un deuxième temps, les effets induits par les $N-1$ autres électrons sont décrits en termes de perturbation ; cette deuxième étape, quoique fort complexe, est nécessaire pour décrire la structure fine du spectre de photoémission.

Dans tout ce qui va suivre, je vais supposer que l'énergie de photon est supérieure au seuil considéré ; je ne distinguerai l'UPS et l'XPS que lorsque les domaines de validité des différents résultats seront plus spécifiques à l'un ou l'autre domaine d'énergies du photon considéré (UPS < 200 eV, XPS > 1000 eV).

Afin d'alléger le formalisme, je me place souvent dans les unités atomiques ($\hbar=e=m_e=1$) ; les constantes qui n'apportent rien à la discussion seront représentées de façon indifférenciées par le sigle C^{te} .

III.1.3.2. Limites de la description générale

L'état initial $|i\rangle$ d'un système à N électrons est un état stationnaire (état de Bloch dans un cristal) de l'hamiltonien H_0 indépendant du temps. H_0 est la somme (pour chaque électron) d'un terme d'énergie cinétique, de l'interaction coulombienne (électron-noyau et électron-électron) et de l'interaction spin-orbite. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H_0|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (\text{III.1.3-1})$$

La fonction d'onde associée à l'état initial $|i\rangle$ peut se construire à partir d'un déterminant de Slater (NxN) ou mieux par une combinaison de tels déterminants.

L'état final $|f\rangle$ du système sera aussi un état stationnaire d'un hamiltonien de la même forme que H_0 ; la transition est alors décrite par un hamiltonien d'interaction.

Cependant, les états initiaux et finaux peuvent aussi se décrire en états non stationnaires dans une théorie de perturbation dépendante du temps ; leur évolution est simplement décrite par l'équation de Schrödinger dynamique : $|i(t), f(t)\rangle = \exp(-iE_{i,f}t)|i, f\rangle$.

La probabilité de transition par unité de temps, Γ_{if} , est alors donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{if} = C^2 |\langle f|H_{int}|i\rangle|^2 \cdot \delta(\omega - \omega_0) \quad (\text{III.1.3-2})$$

L'hamiltonien d'interaction photon-électron, H_{int} , est largement décrit dans les ouvrages généraux ; il comporte plusieurs termes (pour chaque électron). Mais avec les approximations suivantes : (i) exclusion des processus d'optique non linéaire, (ii) description en jauge de Coulomb, (iii) avec $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$; et compte tenu de l'approche en opérateur de création et d'annihilation de l'électrodynamique quantique, H_{int} se réduit à une contribution essentielle :

$$H_{int} \approx C^2 (E_f - E_i) \vec{e} \cdot \vec{r} \quad (\text{III.1.3-3})$$

Cette approche constitue l'approximation dipolaire électrique.

Malheureusement, malgré toutes ces simplifications et approximations sur H_{int} le calcul des éléments de matrices reste impossible car en fait la détermination de $|i\rangle$ (état à N électrons) et de $|f\rangle$ (état à N-1 électrons + une lacune dans un niveau profond) est un problème bien trop complexe. La seule approche raisonnable, et ceci est évident maintenant, est de considérer toutes les orbitales gelées sauf celle de l'électron qui intervient dans le processus de

photoémission et ensuite de considérer toutes les corrections nécessaires une à une. Cependant l'approche dipolaire met en évidence les règles de sélection de la photoémission : ce sont essentiellement celles du moment dipolaire. Elles sont responsables de l'apparition de multiplets dans les spectres de photoémission car l'électron dans son état final ne pourra avoir qu'un moment bien défini.

Il est bien connu que dans un champ de force central, J et M_J sont de bons nombres quantiques et par conséquent les états propres de H_0 peuvent se construire à partir de ceux de J (couplage J-J). Dans le cas particulier d'une interaction spin-orbite négligeable (couplage L-S), il est possible de procéder de même avec L et S . A partir du théorème de Wigner-Eckart, les règles de sélection sont :

- ♦ pour un atome : $\Delta J=0,\pm 1$ (J-J) ; $\Delta L=0,\pm 1$, $\Delta S=0$ (L-S)
- ♦ pour un électron : $\Delta j=\pm 1$ (J-J) ; $\Delta l=\pm 1$, $\Delta s=0$ (L-S)

Dans les situations où les électrons de valence sont localisés, ils contribuent directement aux moments angulaires ; leur couplage avec la lacune profonde va induire l'existence de multiplets dans l'état final. Remarquons que ces règles sont bien plus restrictives qu'en Auger ; elles peuvent l'être encore davantage si la lumière incidente est polarisée (circulairement droite/gauche ou linéairement) et permettent alors de remonter, dans ce cas, à des propriétés magnétiques du matériau.

III.1.3.3. Modèle à un électron

III.1.3.3.1. Energie du photoélectron

Comme nous venons de le voir, le modèle à 1 électron, quoique injustifiée en général, ne peut être contourné. Cette approche est quand même valable pour décrire dans ses grandes lignes le spectre de photoémission des niveaux de coeur. L'énergie de liaison du photon est supposée être entièrement transférée à un électron ; de plus, cette excitation est sensée ne pas modifier les orbitales des autres électrons (approximation des orbitales gelées, Cf. III.1.1. Auger). De plus les interactions entre le photoélectron et les autres niveaux ou électrons de valence sont négligées.

Dans cette approximation, il n'y a plus lieu de tenir compte du terme de spin-orbite dans H_0 puisqu'il va seulement déplacer les pics de la même quantité pour $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Les états initial et final se construisent maintenant en substituant simplement un état électronique dans le déterminant de Slater ; ils s'écrivent alors très simplement dans l'approximation de Hartree-Fock et la conservation de l'énergie mène au théorème de Koopmans :

$$E_C + E_B + \phi = h\nu \quad (\text{III.1.3-4})$$

où E_C est l'énergie cinétique du photoélectron, E_B est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome ($E_B = E_f - E_i$) et ϕ est le travail de sortie du photoélectron.

Mises à part les règles de sélection liées à la symétrie des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$, d'autres effets peuvent aussi limiter l'émission (diffusion ...). Malgré sa grande simplicité et les approximations grossières dont elle est issue, la relation (III.1.3-4) est amplement suffisante pour une exploitation sommaire car l'énergie de liaison d'un niveau donné ne varie pas de façon significative entre l'état atomique et le solide ; elle permet en général d'identifier les espèces en présence mais ne permet pas de comprendre l'origine, parfois complexe, de tous les pics présents dans le spectre.

III.1.3.3.2. Intensité du courant photoémis - Effet de Volume et surface

L'approximation dipolaire permet certes d'expliquer l'origine des multiplets dans le spectre mais ne rend pas compte, facilement, de la photoémission de surface à cause de l'utilisation de la jauge de Coulomb. L'hamiltonien d'interaction à un électron peut aussi s'écrire sous la forme (toujours en négligeant les effets non-linéaire : $\|\vec{A}^2\| \approx 0$ où \vec{A} est le potentiel vecteur) :

$$H_{\text{int}} = \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}) \quad (\text{III.1.3-5})$$

Le courant photoémis, dans la direction \vec{R} , est alors obtenu sous forme d'une règle d'or de Fermi^[167] à condition de choisir correctement l'état initial. Après développement de H_{int} , il vient :

$$I(\vec{R}, E_f, \hbar\omega) = \sum_i |C_{\text{te}} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | i \rangle + C_{\text{te}} \langle f | \vec{\nabla} \cdot \vec{A} | i \rangle|^2 \delta(E - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{III.1.3-6})$$

L'état $\langle f |$ est formé d'une onde plane incidente sur la surface, d'ondes planes réfléchies dans le vide et d'ondes de Bloch (ou évanescentes) raccordant au niveau de la surface le champ des ondes planes. L'état initial $|i\rangle$ est toujours un état propre stationnaire (état de Bloch) de H_0 . L'interaction dans cette description ne fait que coupler entre eux deux états de H_0 . De plus, dans cette discussion statique, la durée de vie du trou est supposée être infinie.

Dans le cas où $|f\rangle$ et $|i\rangle$ sont des fonctions propres monoélectroniques de H_0 , le premier terme peut se mettre sous la forme :

$$\langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | i \rangle = C \langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V | i \rangle \quad (\text{III.1.3-7})$$

Il apparaît clairement que ce terme varie linéairement avec le gradient du potentiel à l'intérieur du cristal. Ce gradient est non nul dans le cristal ; donc ce terme va contribuer à l'émission de volume. En se rappelant que le potentiel volumique doit se raccorder dans la région délimitée par la surface au potentiel du vide, il devient évident que ce terme contribue aussi à l'émission plus spécifique de la surface.

En appliquant les équations de Maxwell dans une région dépourvue de charges isolées (et avec $\vec{A} = C e^{i\omega t}$), la deuxième partie de (III.1.3-6) peut se mettre sous la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = C \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = C \vec{\nabla} \cdot \vec{E} \quad (\text{III.1.3-8})$$

où ϵ est la constante diélectrique du milieu.

Si le volume est homogène, alors ϵ est constant, $\vec{\nabla} \epsilon = \vec{0}$ et ce terme ne contribuera pas à la photoémission du volume. Par contre la création de la surface entraîne, via les liaisons pendantes, une probabilité non nulle pour les électrons de se trouver en dehors du cristal au voisinage de la surface. Les électrons sont soumis à une barrière de potentiel Volume-Vide et leur fonctions d'ondes ne s'annulent pas brutalement ; elles s'étalent de façon exponentielle dans le vide sur une distance de l'ordre de 3 à 4 Å. Cette couche dipolaire entraîne une forte variation de ϵ et donc du gradient. Ce terme est l'effet photo-électrique de surface mais sa contribution au courant photoémis n'est significative que pour de faibles énergies de photons ; c'est donc une contribution que l'on attend plus spécifiquement en UPS.

De plus, par raison de symétrie, ϵ varie seulement selon la normale à la surface. Ainsi lorsque \vec{A} est parallèle à la surface (polarisation "s"), l'effet photo-électrique de surface sera nul, alors qu'il sera maximum dans le cas où \vec{A} est perpendiculaire à la surface (polarisation "p").

Notons encore que, spécifiquement pour l'UPS, l'exploitation de spectres où les électrons ont des énergies cinétiques inférieures à 20eV est très délicate car alors l'écriture de la section efficace d'excitation, dans le cas où \vec{k} est conservé (modèle à trois étapes), montre que la section efficace n'est plus seulement fonction de la densité d'états finaux mais aussi de la densité d'états initiaux ; au dessus de 20eV, il n'y a plus de problèmes car les états finaux se trouvent dans le continuum. Ceci n'est pas un inconvénient en soi puisque cette propriété permet d'accéder à la structure de bande par ARPES.

Enfin, pour clore cette partie consacrée au courant photoémis, rappelons qu'il faut considérer deux régimes pour l'émission :

♦ Si le LPMI est grand devant la distance interplan d_z , alors \bar{k} est conservé et l'intensité de photocourant s'écrit comme le produit entre l'élément de matrice intégré sur la maille, la probabilité que le photon atteigne la surface et la probabilité qu'il la traverse. Ceci constitue le modèle à trois étapes : émission, propagation dans le solide et libération de l'électron dans le vide. Chacune de ces étapes a été traitée dans la littérature mais une description plus approfondie n'apporte rien dans le cadre de ce travail.

♦ Par contre si le LPMI est petit devant d_z , alors k_z n'est pas conservé et l'intensité sera proportionnelle à la densité d'états initiale à E et à $k_{//}$ fixés.

III.1.3.3.3. Conclusions par rapport au modèle à un électron

Il me semble important, à ce stade, de faire le point sur ce modèle assez élémentaire. Comme je l'ai déjà indiqué, l'expression (III.1.3-4) permet une exploitation grossière. Il est aussi possible d'introduire, comme en Auger, la notion de déplacement chimique. Ainsi une analyse de l'état de liaison chimique (du moins si l'on considère les niveaux de valence) des espèces en présence peut être réalisée. Cette analyse peut aussi être obtenue sur les niveaux de coeur qui présentent, par contre-coup, les modifications dans la bande de valence (je reviendrai plus en détail sur ce point ultérieurement).

En général, le théorème de Koopmans est mis en défaut par les effets à N corps (interaction avec les autres électrons, la bande de valence et la lacune de coeur) ; ceux-ci se traduisent expérimentalement par une certaine asymétrie des pics (indice d'Anderson) et/ou par l'apparition de satellites dans de nombreux matériaux.

La lacune polarise le milieu qui l'écrante. Cette lacune joue le rôle de charge-test qui induit la réponse diélectrique dynamique à N-corps du système. Cette lacune possède aussi un spin et peut donc jouer un rôle de spin-test qui induit une réponse magnétique du système. Evidemment la réponse dynamique du milieu se retrouve dans le spectre de photoélectrons.

Dans les matériaux magnétiques (bandes 3d ou 4f incomplètes), les effets à N corps provoquent le splitting des niveaux par le couplage important entre les niveaux incomplets et la lacune.

C'est l'interprétation de tous ces effets qui reste sans réponse dans l'approximation des électrons indépendants et que je vais aborder dans la partie suivante.

III.1.3.4. Effets multiélectroniques

Dans cette partie, je vais prendre en considération les principaux effets multiélectroniques qui donnent lieu à des satellites de structure fine dans les spectres de photoémission. Je considérerai, ensuite, plus particulièrement le cas des métaux de transition.

III.1.3.4.1. Description générale :

Le but de ce paragraphe est d'évaluer l'effet de la réponse diélectrique des électrons externes à la lacune, sur le spectre de photoélectron. L'ensemble, électrons externes et photons, est considéré comme le milieu. L'hamiltonien de ce milieu dans son état initial est H_0 et l'état fondamental d'énergie E_0 est noté $|\theta\rangle$. Dans l'état final de la photoémission, une lacune est présente et l'hamiltonien du milieu s'écrit alors : $H=H_0+U$ où U décrit les perturbations (interactions de charge et de spin) induites par la lacune.

Les états propres de H d'énergie E_f sont $|f\rangle$ avec $H|f\rangle=E_f|f\rangle$. Le spectre de photoélectron s'exprime alors par la règle d'or de Fermi :

$$F = C_{te} \cdot \text{Re} \int_0^{\infty} dt \exp(iE_B t/\hbar) g(t) \quad (\text{III.1.3-8})$$

avec $E_B = \hbar\omega_i - \epsilon + \epsilon_c$

et $g(t) = \langle \theta | f(t) \rangle = \langle \theta | \exp(-i(H-E_0)t/\hbar) | \theta \rangle$

Pour $t=0$, $|f(t)\rangle$ représente la variation temporelle du milieu provoquée par l'interaction avec la lacune du niveau de coeur qui démarre subitement à $t=0$. Ainsi $g(t)$ représente directement la réponse à N-corps du milieu comme une intégrale de recouvrement entre $|f(t)\rangle$ et $|\theta\rangle$. Le spectre de photoélectron n'est alors que la simple transformée de Fourier de la fonction génératrice $g(t)$. $U(t)$ décrit (si $\langle \theta | U(t) | \theta \rangle = 0$) les effets de relaxation (redistribution des charges) du milieu à la lacune. Si les effets de relaxation sont négligeables ($U(t)=0$), alors $g(t)=1$ et F devient $\delta(\epsilon - \epsilon_c - \hbar\omega)$ et le spectre sera donné par le théorème de Koopmans. Par contre si $U \neq 0$, alors, si T est l'opérateur chronologique,

$$U(t) = \exp(iH_0 t/\hbar) U \exp(-iH_0 t/\hbar) \quad (\text{III.1.3-9})$$

III.1.3.4.2. Fonction génératrice et réponse diélectrique :

La fonction génératrice $g(t)$ peut, par approximation cumulative, s'écrire à partir de la fonction de corrélation de $U(t)$. Dans de nombreux cas, cette approximation est correcte, voire

exacte. Ce résultat s'applique à la réponse diélectrique en tenant simplement compte du potentiel coulombien dû à la charge de la lacune. La fonction de corrélation de $U(t)$ s'écrit alors comme la somme des fonctions de corrélation des composantes de la polarisation du milieu. La théorie peut alors être étendue au cas de températures T finies en remplaçant cette dernière par sa moyenne thermique qui s'exprime à l'aide de la constante diélectrique $\epsilon(q, \omega)$ du milieu. La fonction génératrice devient alors:

$$g(t) = \exp \left\{ C_{te} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega C_{te}(\omega, kT) \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \right\} \quad (\text{III.1.3-10})$$

III.1.3.4.3. Spectre de photoélectron : cas limites

Comme la fonction spectrale $J(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, $g(t)$ peut s'écrire en fonction de $J(\omega)$. Compte tenu de cette définition, le spectre de photoélectron, dans sa forme la plus générale, peut se mettre sous la forme de la série suivante :

$$F = \sum_{n=0}^{n \rightarrow \infty} F_n(E_B)$$

où

(III.1.3-11)

$$F_n(E_B) = \begin{cases} (n=0) e^{-S} \cdot \delta(E_B - \Delta) \\ (n \geq 1) \frac{1}{n!} \cdot e^{-S} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 \dots d\omega_n \frac{J(\omega_1) \dots J(\omega_n)}{(\hbar\omega_1)^2 \dots (\hbar\omega_n)^2} \delta(E_B - \Delta - \hbar\omega_1 \dots \hbar\omega_n) \end{cases}$$

$$\text{avec} \quad S = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega)/(\hbar\omega)^2 \quad \text{et} \quad \Delta = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega)/(\hbar\omega)$$

Physiquement, $\exp(-S)$ représente l'intensité du pic à l'origine et Δ l'énergie de relaxation du milieu due à l'interaction U . L'intensité intégrée des F_n suit une loi de Poisson. L'expression de F est d'une complexité telle qu'il est très difficile de la discuter. Je vais donc aborder les cas limites en définissant des temps de décroissance caractéristiques : τ_c pour la fonction de corrélation et τ_g pour la fonction génératrice.

♦ limite de modulations lentes :

Dans ce cas, $\tau_c \gg \tau_g$ et la fonction de corrélation ne variera que peu dans l'intervalle $0 \leq t \leq \tau_g$. Cette fonction peut alors être considérée comme constante et $g(t)$ prendra une forme gaussienne ; il en sera de même pour le spectre de photoélectron :

$$F(E_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D^2} \exp\left(\frac{-E_B}{2D^2}\right)$$

$$D^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot J(\omega)$$

De plus τ_g est approximativement égal à \hbar/D et la condition $\tau_c \gg \tau_g$ est alors équivalente à $D\tau_c/\hbar \gg 1$.

♦ limite de modulations rapides :

Dans ce cas, $\tau_c \ll \tau_g$ et la fonction de corrélation décroît si vite que $J(\omega)$ peut être approximée par une constante : $J(\omega) = \hbar\Gamma/\pi$ avec $\Gamma = D^2\tau_c/\hbar$. Alors $g(t)$ décroît de façon exponentielle et le spectre de photoélectron, qui est sa transformée de Fourier, prend une forme lorentzienne :

$$F(E_B) = \frac{\Gamma / \pi}{E_B^2 + \Gamma^2}$$

Donc, de façon générale, tout spectre de photoélectron ou plus précisément, tout pic dans le spectre de photoélectron sera une combinaison de ces deux limites. Ce point justifie entièrement les décompositions de type Doniach-Sunjc réalisées en général sur les spectres de photoémission. Je reviendrai sur ce point au chapitre IV.

Maintenant que j'ai établi la forme générale du spectre de photoélectron, il est intéressant de comprendre à quels phénomènes particuliers dans le spectre correspond une forme donnée. Je vais m'attacher à décrire brièvement, pour les effets les plus courants, la forme attendue, sans chercher à décrire toutes les possibilités. Je vais en particulier exclure des effets qui sont exclusivement relatifs aux matériaux organiques, isolants ou semi-conducteurs pour porter l'accent sur les phénomènes présents dans les spectres de métaux qui constituent plus précisément le sujet de ce travail.

III.1.3.4.4. Exemples de spectres :

♦ Effet de relaxation de la matrice :

Dans un cristal ionique, la lacune positive est écrantée par la polarisation du réseau dans l'état final de la photoémission. La fonction diélectrique peut être explicitée dans le cas d'un cristal diatomique en tenant compte de la relaxation du réseau par les phonons du mode optique. Soit ω_l la fréquence du mode optique longitudinal, alors τ_c est de l'ordre de $1/\omega_l$. Si de plus $\hbar\omega_l/k_B T \ll 1$, alors la condition $\tau_c \gg \tau_g$ des modulations lentes est satisfaite. Le spectre de photoélectrons est donné par une forme gaussienne.

Remarques :

- (i) La limite des modulations lentes correspond à la limite classique dans laquelle le spectre gaussien peut être obtenu à partir du principe de Franck-Condon avec un modèle de configuration.
- (ii) Le même résultat est obtenu en prenant pour U une interaction de type Frölich (interaction de type potentiel). L'approximation sur $g(t)$ (Cf III.1.3.4.2) est exacte si U est linéaire par rapport aux phonons.
- (iii) Si $\tau_c \gg \tau_g$, l'élargissement gaussien n'est pas fonction du milieu (métal ou isolant) ni du type de phonons (optiques ou acoustiques).

♦ Satellites dus aux plasmons :

Si le milieu est un gaz d'électrons libres, la fonction diélectrique peut s'exprimer dans l'approximation RPA (potentiel retardateur) (Cf.III.1.2). En ne considérant que le mode collectif et en négligeant la dispersion du plasmon, l'expression de la fonction diélectrique du milieu devient :

$$\epsilon(q, \omega) \approx \epsilon(0, \omega) = 1 + (\omega_p / \omega)^2$$

où ω_p est la fréquence de plasma. Si de plus $\hbar\omega_p/k_B T \gg 1$, alors le spectre de photoélectron devient :

$$F = e^{-S} \sum_{n=0}^{n \rightarrow \infty} \delta(E_B - \Delta - n\hbar\omega_p) S^n / n!$$

L'excitation du plasmon entraîne donc l'apparition de satellites à $E_B = \Delta + n\hbar\omega_p$ dans le spectre de photoémission.

♦ Satellites de "Shake-up/off/down" :

Pour les métaux, l'excitation électron-trou a lieu dès $\omega=0$ (pas de gap) mais dans les semi-conducteurs et isolants, l'énergie d'excitation des modes électroniques (excitons et transitions interbande) est finie. Un satellite de "shake-up" apparaîtra alors à une énergie distante de E_{ex} (valeur de l'énergie d'excitation du mode longitudinal) de E_B pour ces matériaux. Les excitations intra-atomiques ou intramoléculaires donnent aussi lieu à ce type de satellite, bien que le formalisme diélectrique ne soit pas pertinent dans ce cas.

Il ne faut pas confondre ce processus avec le satellite dit de "shake-off" qui traduit une perte d'énergie du photoélectron issue de la promotion d'un électron de valence vers le niveau du vide. Les satellites traduisant l'existence de plusieurs configurations atomiques (abaissement de l'énergie de liaison par la présence de deux lacunes liées dans la bande de valence par exemple) sont, quand à eux, communément appelé de type "shake-down" et sont situés de façon symétriques au pic principal par rapport aux satellites de "shake up/off".

♦ Effets dus au temps de vie sur le spectre de photoélectron :

(a) Transitions Auger :

La lacune de coeur a un temps de vie fini à cause des transitions Auger, dans lesquelles deux électrons d'énergies E_A et E_B sont diffusés par l'interaction coulombienne en un niveau de coeur E_C et en un état E_λ au-dessus du niveau d'ionisation (c'est à dire après éjection).

Il faut noter ici que la transition Auger correspond en général à la limite de modulation rapide (τ_c petit), car l'électron λ quitte l'atome avec une vitesse relativement grande. Ainsi, le spectre de photoélectron s'exprime par une fonction lorentzienne pour cet effet.

(b) Transitions radiatives :

Une autre origine de la durée de vie finie de la lacune de niveau de coeur est la possibilité de transition radiative d'un électron de niveaux plus externes vers la lacune de coeur. La transition radiative est bien approchée par l'approximation dipolaire. La transition radiative est très rapide et donne lieu comme pour l'Auger à une distribution lorentzienne.

La transition radiative est moins importante que l'effet Auger pour déterminer le temps de vie sauf pour les niveaux très profonds (niveaux K) pour lesquels la transition radiative devient prépondérante ($Z>30$).

Après cette description très générale et théorique des effets à N-corps, je vais m'attacher à illustrer leurs effets sur les spectres de classes de matériaux. En particulier, je vais m'intéresser aux effets induits par le caractère magnétique des métaux de transition. Il faudra toutefois se souvenir que, de façon tout à fait générale, pour les matériaux magnétiques dans lesquels le milieu contient des niveaux d et f incomplets, le couplage d'échange entre les spins d et f et la lacune, ainsi que l'écrantage de la lacune par ces mêmes électrons, donnent lieu à des effets à N-corps importants.

III.1.3.5. Effets particuliers aux métaux

◆ Forme de spectre

Les spectres de photoélectron des métaux sont fortement asymétriques. Ce point peut être aisément compris. Par définition, les métaux ne possèdent pas de gap dans leur bande de valence. Ainsi le photoélectron, lorsqu'il quitte l'atome, excite des paires électron-trou ; l'énergie associée à ces paires n'étant pas quantifiée, l'énergie perdue ne l'est pas non plus. Il en résulte que les photoélectrons provenant d'un niveau donné ne se présenteront pas tous à l'énergie voulue avec seulement une dispersion due à l'appareillage. Un certain nombre d'entre eux auront perdu de l'énergie et vont contribuer au spectre dans la partie d'énergie cinétique plus faible en créant ainsi l'asymétrie du pic (Cf. figure III.1.3-1). Cette asymétrie a été abondamment étudiée théoriquement et expérimentalement. Un modèle exact basé sur une décomposition en ondes partielles n'est calculable que pour les métaux simples mais il peut être raisonnablement étendu aux métaux de transition en introduisant le spin^[162,163,170-175].

◆ Photoélectron et magnétisme

Pour des éléments ferromagnétiques, il y a un fort couplage d'échange entre la lacune de coeur de spin \bar{s} et les électrons de valence de spin total \bar{S} sur le site atomique. Dans ce cas, la lacune de coeur joue le rôle de spin-test qui induit, en plus de la réponse diélectrique, la réponse magnétique du système. Dans l'état final de la photoémission, deux états seront possibles ($S+s$ et $S-s$) au lieu d'un seul. Si le niveau de coeur est de type "s", la raie va se splitter sous l'effet du couplage d'échange. Si le niveau initial est de symétrie "p" ou "d", il y aura génération de splitting de multiplet car alors le splitting dépend des moments angulaires orbitaux et la situation est plus complexe ; cependant, le splitting diminue rapidement avec l'énergie de liaison pour un moment orbital donné et ne contribue, pour des raies profondes, qu'à un élargissement des pics. Différents travaux ont tenté de corréler la valeur du moment local avec le splitting et les intensités relatives du pic et de son satellite^[176-178].

♦ Satellites dus à l'écrantage et à la corrélation

Dans les métaux de transition, la photoémission à partir d'un niveau de coeur peut se faire de deux manières selon l'importance du couplage entre le trou et les électrons de la bande de valence. Pour une bande de valence incomplète, le photoélectron excitera une bande de lacunes dans l'état initial de la photoémission. Ces trous se déplacent avec une forte corrélation dans l'espace *via* l'interaction coulombienne. Dans l'état final, la lacune de coeur est couplée avec les lacunes de la bande de valence par l'interaction coulombienne répulsive. Dans un premier type d'états finaux, les lacunes de valence ne s'approchent pas de la lacune de coeur (recouvrement s-d grand) ; dans un second type, une lacune de valence est liée au site de la lacune de coeur ce qui correspond à un mauvais écrantage de la lacune de coeur. L'énergie du deuxième état est plus élevée à cause de la répulsion coulombienne et donne par conséquent lieu à un satellite dans le spectre de photoémission. Celui-ci est d'autant plus intense que le nombre d'états inoccupés dans la bande de valence est grand. Cependant cette description n'est correcte que dans la limite atomique ce qui n'est pas tout à fait le cas pour des métaux de transition, ceux-ci se trouvant entre la description atomique et le gaz d'électrons libres. Dans ce dernier cas, il n'y a pas de satellite dans la mesure où l'écrantage peut se faire de manière extra-atomique. Le métal de transition qui a été le plus étudié à cet égard est le nickel mais d'autres métaux de transition (Fe, Co, Pd... et leurs composés) présentent le même comportement de manière plus atténuée. Ce satellite apparaît sur les niveaux internes et dans la bande de valence. Une littérature abondante existe sur ce sujet^[175,179-186]

♦ Photoémission résonante

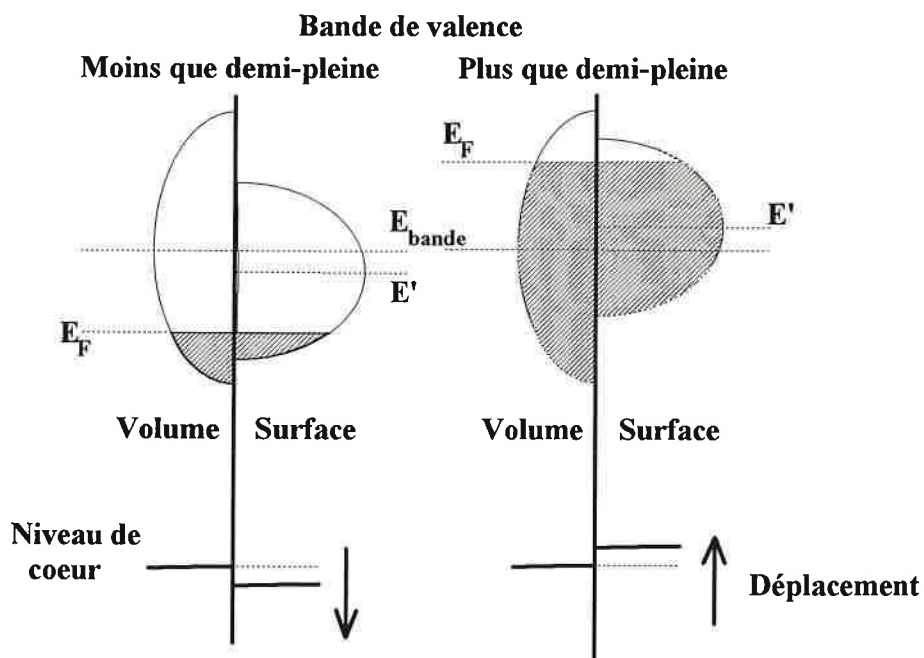
Pour des conditions d'énergie précises, il peut y avoir résonance dans la bande de valence. C'est un processus du second ordre. Ceci a été plus particulièrement mis en évidence pour le nickel^[187]. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie proche de l'énergie de liaison du seuil 3p, un électron du niveau 3p est transféré vers la bande de valence 3d (ou 4s). A partir de là, il se produit une transition Auger de type Super Coster-Kronig qui consiste dans le transfert d'un électron 3d vers le niveau 3p alors qu'un autre électron 3d est éjecté et devient en fait le photoélectron. Dans ce cas, les deux processus sont cohérents et un maximum d'intensité apparaît pour ce satellite. Pour des énergies inférieures au seuil, l'électron 3p ne peut atteindre la bande de valence alors que pour des énergies supérieures celui-ci est ionisé vers des niveaux vides plus élevés ; il quitte alors le site atomique avant que la transition n'ait pu avoir lieu. Ainsi, dans ces deux derniers cas, l'intensité du satellite sera plus petite. Cette résonance a été étudiée intensivement et divers travaux théoriques ont contribué à en élucider le mécanisme^[187-190]. Le même effet de résonance a été observé sur d'autres métaux de transitions.

III.1.3.5. Photoémission de surface

Le déplacement des raies de coeur pour des atomes localisés à la surface a été mis en évidence par XPS en 1978 par Citrin et coll.[163] sous forme d'un faible épaulement sur les pics Au4f qui devenait d'autant plus important que l'angle d'analyse était rasant. Sous cette forme cette signature de la surface était difficile à exploiter mais avec l'avènement du rayonnement synchrotron de faibles énergie de photons devinrent disponibles ; l'électron photoémis a alors un très faible LPMI et la photoémission induite par la surface contribue fortement au spectre.

De nombreux travaux expérimentaux et théoriques[167,191-195] ont permis de comprendre l'origine de ce satellite. Les atomes situés à la surface ont en fait un certain nombre de liaisons coupées ce qui implique un rétrécissement de la bande de valence. La neutralité de l'échantillon impose alors un déplacement relatif de la bande de valence de surface par rapport à celle du volume pour ajuster les niveaux de Fermi respectifs. Le sens de déplacement de la bande de valence pour les atomes de surface dépendra du remplissage de cette dernière : si elle est moins qu'à demi pleine le déplacement du centre de gravité de la bande aura lieu vers des énergies de liaisons plus élevées ; ce sera l'inverse si la bande de valence est plus qu'à demi-pleine (figure III.1.3-2). Ce processus est équivalent à un faible transfert de charge entre les atomes de surfaces et ceux de volume. Celui-ci reste petit par rapport au cas des alliages ou des oxydes. Les niveaux de coeur ne se déplaceront en conséquence que faiblement, ce qui rend l'interprétation d'autant plus délicate.

Figure III.1.2-2



Divers modèles ont été proposés pour calculer le déplacement relatif volume-surface. Ceux-ci ont été présentés et comparés à l'expérience^[167]. En général l'accord n'est pas parfait mais les tendances et ordres de grandeur sont respectés.

III.2. Analyse structurale (LEED)

La structure et la texture des films minces sont probablement, outre leur composition, parmi leurs propriétés essentielles. Un nombre croissant d'études montre que les propriétés électroniques, chimiques, ou magnétiques notamment, dépendent de la structure ordonnée ou désordonnée de l'arrangement atomique. Dans nos expériences, nous mettons typiquement en contact deux espèces atomiques différentes donnant naissance, dans certains cas, à des structures métastables nouvelles. Des traitements ultérieurs peuvent modifier ces arrangements mais une bonne détermination de leur structure cristallographique s'impose si nous voulons comprendre leurs propriétés physiques.

Après les résultats obtenus au moyen des rayons X, Germer et Davisson se sont mis en quête d'une méthode pouvant rendre compte de l'arrangement structural d'une surface.

Ils ont tout d'abord pensé aux propriétés ondulatoires de particules telles que l'électron, sachant que sa longueur d'onde associée répondait à la loi de De Broglie :

$$\lambda = h/p = h/mv.$$

L'énergie lui correspondant, si la longueur d'onde est fixée à 1 Å, vaut alors :

$$E = (h/\lambda)^2/(2m) \approx 150 \text{ eV},$$

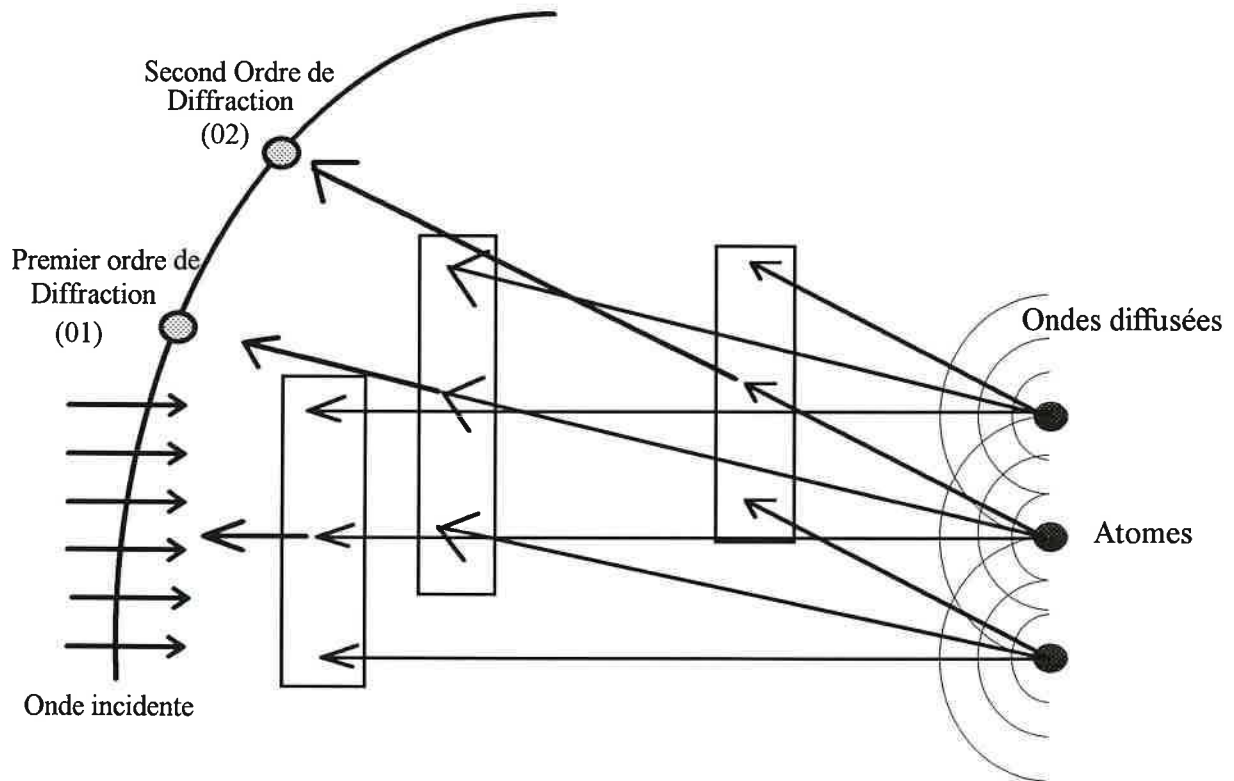
valeur pour laquelle la pénétration dans la matière est faible .

Cette opportunité leur donna l'idée de faire diffracter des électrons ayant des énergies de l'ordre de 20 à 500 eV puisque les longueurs d'ondes associées sont proches des paramètres de maille courants. Au delà de 500 eV, la diffusion se faisant préférentiellement vers l'avant, on ne pourra plus exploiter la diffraction des électrons lents. Ainsi, Davisson et Germer observèrent en 1927, sur un cristal de Ni, une diffraction ondulatoire de type Fraunhofer.

Nous pouvons comprendre la diffraction des électrons à partir de la théorie cinématique de la diffusion, c'est à dire par la diffusion des électrons par un ensemble d'objets équidistants (ici ce sont les atomes). Chaque atome se comporte comme une source sous l'effet du rayonnement incident. Ainsi, pour un espacement atomique et une longueur d'onde plane incidente donnés, la diffraction n'est autre que la somme d'interférences constructives à N sources privilégiant des directions caractéristiques de l'espacement des sources. Lorsque les différences de chemin sont des multiples de la longueur d'onde, il y aura un maximum

d'interférences. Ce processus fondamental de tout phénomène de diffraction est schématisé sur la figure III.2-1.

Figure III.2-1



Depuis les travaux de Davisson et Germer, le LEED est devenu un outil privilégié pour l'étude de la structure des surfaces. En effet, le cliché obtenu est l'image du réseau réciproque du cristal par une transformation de Fourier ; il est alors aisé de remonter à la maille élémentaire par la transformation inverse. D'autres techniques basées sur la diffraction des électrons existent. Celles mettant en jeu des électrons de haute énergie (RHEED, MEED, TEM) se font sous un angle d'incidence rasant. Dans le cas du LEED, le faisceau incident est perpendiculaire à la surface.

La perte de périodicité selon une direction entraîne, pour une surface, un réseau réciproque sous forme de droites et non plus de points comme pour le volume (traité par RX). Les conditions de diffraction sont alors relâchées. Il suffit que le faisceau diffracté par l'échantillon passe par une intersection de la sphère d'Ewald avec une droite du réseau réciproque, alors que, pour le volume, le point du réseau réciproque doit être sur la sphère (ou encore $\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}$ où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque). Naturellement, dans le cas d'un désordre superficiel, ces conditions sont relâchées au point de permettre une diffraction dans toutes les directions, ce qui conduit à un fond continu sans taches ; de même, la finesse des taches est à mettre en relation avec la qualité de l'ordre structural en surface.

Le cliché de diffraction nous renseigne, si la géométrie est connue, sur la valeur de l'angle de diffraction. D'autre part λ , la longueur d'onde, est imposée par l'expérimentateur. Ainsi, si on se place dans le triangle (CAB) (figure III.2-2) dans le cas où la diffraction est possible, on a :

$$1/d_{10} = CB.\sin\varphi = R.\sin\varphi = \sin\varphi/\lambda$$

La condition de diffraction s'exprime donc comme :

$$d_{10} = \lambda/\sin\varphi$$

et permet d'accéder à la distance dans le réseau réciproque ; elle est reliée à la distance interatomique réelle par transformée de Fourier inverse. Pratiquement, le faisceau d'électrons a une longueur de cohérence de l'ordre de 300 Å ; la diffraction n'aura lieu que si les parties ordonnées ont au moins cette taille. Les différences d'orientation entre domaines ne peuvent pas être distingués (les diagrammes des structures 2x1 et 1x2 se superposent ; on observe donc un diagramme 2x2).

La grande sensibilité de la méthode permet de voir des diagrammes complexes traduisant la variété de structures ordonnées possibles à la surface[197-200].

Notons encore que cette méthode possède aussi un inconvénient : elle ne sélectionne que la partie ordonnée de la surface ; les parties désordonnées (dans une grande maille de surstructure par exemple) sont complètement occultées ou se retrouvent dans le fond continu diffus et échappent ainsi à l'analyse, même détaillée. Ainsi, pour des structures diffuses ou mal définies, il est intéressant de faire intervenir d'autres méthodes. L'approche qui se développe le plus de nos jours est l'utilisation conjointe du STM avec le LEED. Les échelles analysées sont d'ordre différent et rendent les deux méthodes complémentaires. Cette association permet, en général de révéler des structures qui semblaient exotiques en LEED mais qui s'avèrent souvent n'être que la superposition de structures simples mais cohérentes.[201-205]

III.2.2 Approche ondulatoire (théorie dynamique)

Si on admet que ce sont les propriétés ondulatoires de l'électron qui sont mises en jeu, nous pouvons le décrire par une onde plane :

$$\psi_i = e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

de vecteur d'onde \vec{k}_i et d'énergie :

$$E_p = \hbar^2 k_i^2 / 2m.$$

Si dans le repère cylindrique, \vec{k}_ρ est la projection de \vec{k}_i sur la surface, et \vec{k}_z est la partie perpendiculaire, de \vec{k}_i , à la surface, alors \vec{k}_i s'écrit comme $\vec{k}_z + \vec{k}_\rho$. En posant de plus $\hbar=1$, $2m=1$, $e^2=2$ et en comptant l'énergie en Rydberg on a :

$$E_p = \vec{k}_i^2 = (\vec{k}_\rho + \vec{k}_z)^2 = \vec{k}_\rho^2 + \vec{k}_z^2 + 0$$

Si φ est l'angle par rapport à la normale à la surface, alors :

$$\begin{aligned} \|\vec{k}_z\| &= \|\vec{k}_i\| \cdot \cos\varphi \\ \|\vec{k}_\rho\| &= \|\vec{k}_i\| \cdot \sin\varphi \end{aligned}$$

Si cet électron est diffusé élastiquement avec le vecteur d'onde $\vec{k}' = \vec{k}'_z + \vec{k}'_\rho$, alors, avec les même notations :

$$E_p = \vec{k}'_z^2 + \vec{k}'_\rho^2$$

Or la condition de diffraction implique la conservation de \vec{k}_ρ à un vecteur \vec{K} du réseau réciproque près, ($\vec{k}'_\rho = \vec{k}_\rho + \vec{K}$), ainsi :

$$\vec{k}'_z = \sqrt{(E_p - (\vec{k}_z + \vec{K})^2)} \cdot (-\vec{k}_z / \|\vec{k}_z\|)$$

La racine pouvant être négative, les ondes évanescentes sont aussi décrites. La fonction d'onde de l'électron diffusé va donc s'écrire comme la superposition des ondes planes ψ'_K où \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque :

$$\psi'_K = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} = e^{i(\vec{k}'_z + \vec{k}_\rho + \vec{K}) \cdot \vec{r}}$$

Finalement la fonction d'onde ψ_f sera une superposition d'ondes planes incidentes et diffusées ; soit pour un électron incident et un électron diffusé :

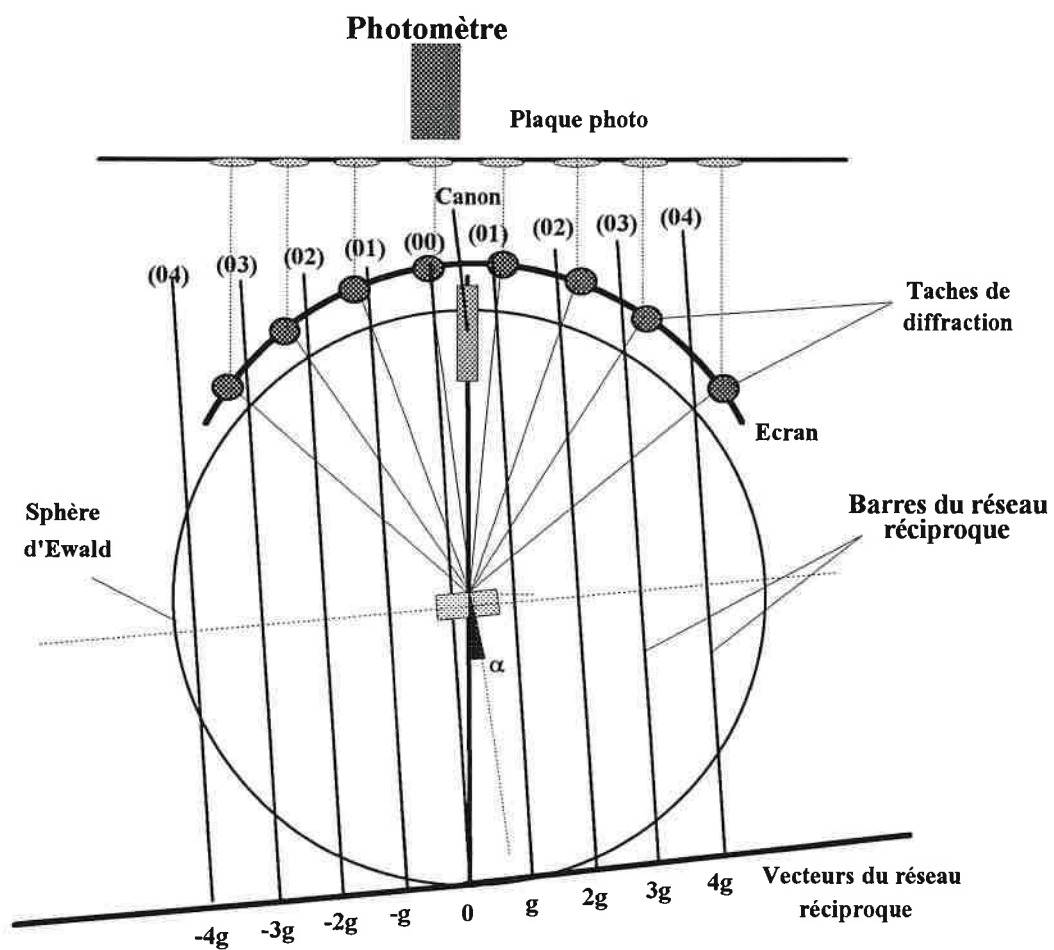
$$\psi_f = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{K}} A_{\vec{K}} \psi'_{\vec{K}} \quad (1.3-13)$$

où la somme est prise sur tous les \vec{K} du réseau réciproque possibles et $\|\vec{A}_{\vec{K}}\|^2$ représente l'intensité de la contribution du vecteur \vec{K} du réseau réciproque. Pour E_p constante, la direction des \vec{K} et les $\|\vec{A}_{\vec{K}}\|^2$, les intensités diffusées, varient avec φ . Il s'en suit que l'intensité des taches peut être reliée à la structure de la maille. Une telle exploitation est délicate et fait appel à des calculs informatisés, à partir de matrices de diffusion, par des programmes qui ont été décrits par plusieurs auteurs[206-208]. Afin de pouvoir traiter des situations plus complexes, une approche perturbative a été proposée[209] où à partir d'une surface idéale, sur laquelle le calcul exact est possible, on introduit des déformations faibles qui induisent des perturbations sur les matrices de diffusion et de transfert qui permettent de corriger les résultats précédents. L'accord entre les modèles et les spectres est traduit par un facteur métrique R. [210,211]

Enfin, notons que la géométrie de l'expérience doit être connue avec précision. Les angles d'incidence polaires et azimutaux ont une importance déterminante dans le calcul et c'est de la précision sur ces valeurs que dépendra la précision des simulations. L'utilisation de plusieurs angles d'incidences, comme indiqué sur la figure III.2-3, améliore nettement la précision et la fiabilité des résultats donnés par le calcul. Des approches de ce type permettent de remonter à la position et à la nature chimique des atomes plan par plan (dans les parties ordonnées)[212] ainsi qu'aux relaxations des plans de surfaces. Notons que le $\text{Co}(10\bar{1}0)$ a été particulièrement étudiée [213,214] pour déterminer la terminaison effective de la surface. Cette surface présente une relaxation oscillante vers le volume.

Nous retrouverons ce résultat en procédant simplement par l'enregistrement de l'intensité de la tache spéculaire (00) (dans la géométrie de la figure III.2-3) et en l'exploitant dans une théorie purement cinématique qui ne tient compte que de la réflexion sur les différents plans du réseau. Cette approche ne nous permet évidemment pas d'interpréter les intensités relatives des pics mais seulement la position des ordres de diffraction compte tenu des conditions systématiques d'extinction. Je reviendrai sur l'aspect pratique de cette étude au chapitre IV quand nous discuterons l'exploitation des données.

Figure III.2-3



III.2.1 Structure fine (VLEED)

Il existe un autre type d'exploitation fine des intensités LEED qui vise à comprendre le comportement des taches rétrodiffusées pour des énergies primaires très faibles ($<50\text{eV}$). Ce type d'études est très peu usité actuellement car il nécessite une compensation de tous les champs magnétiques résiduels et l'élimination de tout champ électrique parasite. Pourtant les informations fournies sont fort intéressantes dans cette gamme d'énergie.

En effet, ce type de structure fine est déterminé par la structure de bande du cristal. Les électrons incidents excitent des ondes de Bloch qui propagent alors un courant dans l'échantillon. De faibles réflectivités seront obtenues lorsque la densité d'ondes de Bloch sera grande, alors que de grandes réflectivités apparaîtront lorsque la propagation n'est pas possible à cause du transfert possible de l'électron vers des niveaux inoccupés dans la direction du vecteur d'onde incident. Les réflexions inélastiques (excitation de plasmons et de transitions interbandes) compliquent cette approche simple ; elles ont pour effet de réduire l'intensité du pic de Bragg. L'effet sera d'autant plus grand que l'énergie incidente est faible. D'autre part, la barrière de surface vient compliquer encore un peu plus les choses. Elle produit des effets de seuil en redistribuant l'intensité diffractée dans les modes propagatifs. Diverses formes de barrières ont été testées. Des mécanismes d'interférences peuvent aussi apparaître. Ainsi le spectre LEED est d'une très grande richesse pour de très faibles énergies primaires. Je n'ai pas analysé ce type de spectres et ne vais donc pas discuter plus avant ce point, Jones et Jennings ayant publié un article de revue sur ce thème^[215].

Notons encore que quelques groupes commencent à aborder les diagrammes de diffraction diffus en essayant d'interpréter les parties dues aux domaines non ordonnés de la surface^[216].

Références du chapitre III

- [1] R.T.Beatty, *Proc. Roy. Soc.(Londre)* **A 85**, p.230, (1911)
- [2] C.C.Barkla et A.J.Philipot, *Phil. Mag.* **25**, p.832, (1913)
- [3] L.Meitner, *Z.Phys.* **9**, p.131, (1922)
- [4] H.Robinson, *Proc. Roy. Soc.(Londre)* **A 104**, p.455, (1923)
- [5] P.Auger, *J. Phys. Radium* **6**, p.205, (1925)
- [6] P.Auger, *Ann. Phys.(Paris)* **6**, p.183, (1926)
- [7] J.J.Lander, *Phys. Rev.* **91**, p.1382, (1953)
- [8] L.A.Harris, *J. Appl. Phys.* **39**, p.1419, (1968)
- [9] R.E.Weber et A.L.Johnson, *J.Appl. Phys.* **40**, p.314, (1967)
- [10] E.H.S.Burhop et W.N.Asaad, dans "The Auger effect" in *advances in atomic and molecular physics*, Vol 8, Edité par D.R.Bates, Academic press (1962)
- [11] W.Bambynek, B.Crasemann, R.W.Fink, H.-U.Freund, H.Mark, C.D.Swift, R.E.Price, P.Venugopala Rao, *Rev. Mod. Phys.* **44**, p.716, (1972)
- [12] J.C.Fuggle dans "*Electron Spectroscopy*", Vol 4, p.85, Edité par C.R.Brundle et A.D.Baker, Academic press, (1981)
- [13] G.E.McGuire et P.H.Holloway dans "*Electron Spectroscopy*", Vol 4, p.1, Edité par C.R.Brundle et A.D.Baker, Academic press, (1981)
- [14] M.Gryzinsky, *Phys. Rev.* **138**, p.336, (1965)
- [15] J.A.Barden et A.F.Burr, *Rev.Mod.Phys.* **39**, p.125, (1967)
- [16] M.F.Chung et L.H.Jenkins, *Surf. Sci.* **22**,p.479,(1970)
- [17] E.J.Mc Guire, *Phys. Rev.* **185**, p.1,(1969)
- [18] E.J.Mc Guire, *Phys. Rev. A* **2**, p.273,(1970)
- [19] E.J.Mc Guire, *Phys. Rev. A* **3**, p.1801,(1971)
- [20] E.J.Mc Guire, *Phys. Rev. A* **5**, p.1052,(1972)
- [21] E.J.Mc Guire, *Phys. Rev. A* **9**, p.1840,(1974)
- [22] E.J.Mc Guire, *Phys. Rev. A* **16**, p.2365,(1977)
- [23] E.J.Mc Guire, *Phys. Rev. A* **17**, p.182,(1978)
- [24] V.O.Kostroun, Mau Hsiung Chen et B.Crasemann, *Phys. Rev. A* **3**, p.533, (1971)
- [25] E.Antonides, R.Baudoing, E.Blanc et C.Gaubert, *Surf.Sci.* **71**, p.279, (1978)
- [26] P.J.Feibelman et E.J.Mc Guire, *Phys. Rev. B* **17**, p.690, (1978)
- [27] P.J.Feibelman, E.J.Mc Guire et K.C.Pandey, *Phys. Rev. B* **15**, p.2202, (1977)
- [28] D.Coster et R de L.Kronig, *Physica* **2**, p.13, (1935)
- [29] R.D.Rydgren, H.F.Heldig et C.A.Moyer, *Surf. Sci.* **244**, p.81, (1991)
- [30] S.Mroz et B.Stachnik, *Surf. Sci.* **247**, p.201, (1991)
- [31] M.V.Gomoyunova, S.L.Dudarev, et I.I.Pronin, *Surf.Sci.* **235**, p.156, (1990)
- [32] D.A.Steigerwald, I.Jacob et W.F.Egelhoff Jr., *Surf. Sci.* **202**, p.472, (1988)

- [33] S.A.Chambers, S.B.Anderson, H.W.Chen et J.H.Weaver, *Phys. Rev. B* **35**, p.2592, (1987)
- [34] Hong Li et B.P.Tonner, *Phys. Rev. B* **40**, p.10241, (1989)
- [35] M.-L.Xu et M.A.Van Hove, *Surf. Sci.* **207**, p.215, (1989)
- [36] S.A.Chambers, H.W.Chen, I.M.Vitorimov, S.B.Anderson et J.H.Weaver, *Phys. Rev. B* **33**, p.8810, (1986)
- [37] S.Holmberg, H.C.Poon, Y.Jugnet, G.Grenet, Tran Minh Duc, *Surf. Sci.* **254**, p.L475, (1991)
- [38] Hong Li et B.P.Tonner, *Surf. Sci.* **237**, p.141, (1990)
- [39] D.Naumovic, A.Stuck, T.Greber, J.Osterwalder et L.Schlapbach, *Surf. Sci.* **269/270**, p.719, (1992)
- [40] C.M.Wei, T.C.Zhao et S.Y.Tong, *Phys. Rev. Let.* **65**, p.2278, (1990)
- [41] A.Stuck, D.Naumovic, H.A.Aebischer, T.Greber, J.Osterwalder et L.Schlapbach, *Surf. Sci.* **264**, p.380, (1992)
- [42] J.J.Barton, *Phys. Rev. Let.* **61**, p.1356, (1988)
- [43] C.M.Wei, T.C.Zhao et S.Y.Tong, *Phys. Rev. B* **43**, p.6354, (1991)
- [44] F.Scheurer, Thèse ULP, Strasbourg I, (1992)
- [45] G.Wentzel, *Z. Physik* **43**, p.524, (1927)
- [46] P.Weightman, *Rep. Prog. Phys.* **45**, p.753, (1982)
- [47] E.U.Condon et G.H.Shortley dans "*Theory of Atomic Spectra*", Cambridge Univ. Press, p174, (1970)
- [48] W.N.Asaad, *Nucl. Phys.* **44**, p.415, (1963)
- [49] S.N.El Ibiyari et W.N.Asaad, *Phys. Rev. A* **5**, p.1048, (1972)
- [50] G.A.Sawatsky, *Phys. Rev. B* **15**, p.1669, (1977)
- [51] C.J.Powell et M.P.Seah, *J.Vac. Sci. Technol. A* **8**, p735, (1990)
- [52] G.E.Rhead, M.-G.Barthès, et C.Argile, *Thin solid Films* **82**, p.201, (1981)
- [53] K.W.Nebesny, B.L.Maschhoff, N.R.Armstrong, *Anal. Chem.* **61**, p.469A, (1989)
- [54] C.Argile et G.E.Rhead, *Surf. Sci. Rep.* **10**, p.277, (1989)
- [55] P.Hedegard, *Surf. Sci.* **152/153**, p.872, (1985)
- [56] D.A.Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, p.4709, (1972)
- [57] M.A.Smith et L.L.Levenson, *Phys. Rev. B* **16**, p.2973, (1977)
- [58] J.Väyrynen, S.Aksela et H.Aksela, *Phys. Scr.* **16**, p.452, (1977)
- [59] S.P.Kowalczyk, R.A.Pollak, F.R.McFeely, L.Ley, et D.A.Shirley, *Phys. Rev. B* **8**, p.2387, (1973)
- [60] P.Weightman et P.T.Andrews, *J. Phys. C* **12**, p.943, (1979)
- [61] P.Humbert, Thèse ULP, Strasbourg I, (1987)
- [62] O.Heckmann, Thèse ULP, Strasbourg I, (1989)
- [63] C.Boeglin, Thèse ULP, Strasbourg I, (1990)

- [64] M.Alnot et J.Fusy, *App. Surf. Sci.* **55**, p.209, (1992)
- [65] T.Koopmans, *Physica* **1**, p.104, (1933)
- [66] D.A.Shirley, *Chem. Phys. Let.* **17**, p.312, (1972)
- [67] D.A.Shirley, *Phys. Rev. A* **7**, p.1520, (1973)
- [68] J.Cambray, J.Gasteiger, A.Streitweiser et P.Bagnus, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, p.5978, (1974)
- [69] N.D.Lang et A.R.Williams, *Phys. Rev. B* **16**, p.2408, (1977)
- [70] N.D.Lang et A.R.Williams, *Phys. Rev. B* **18**, p.616, (1978)
- [71] J.C.Fuggle, E.Umbach, D.Menzel, K.Wandelt, et C.R.Brundle, *Sol. Stat. Comm.* **27**, p.65, (1978)
- [72] W.N.Assad et E.H.S.Burhop, *Proc. Phys. Soc. London* **71**, p.369, (1958)
- [73] R.Hoogwijs, L.Fiermans et J.Vennik, *Chem. Phys. Let.* **38**, p.192, p.471, (1976)
- [74] L.I.Yin, T.Tsang, et I.Adler, *Phys. Rev. B* **15**, p.2974, (1977)
- [75] P.H.Citrin, J.E.Rowe, et S.B.Christman, *Phys. Rev. B* **14**, p.2642, (1976)
- [76] J.Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* **276**, p.238, (1963)
- [77] J.Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* **277**, p.237, (1964) ; **281**, p.401, (1964)
- [78] J.H.Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **25**, p.220, (1953)
- [79] E.Antonides, E.C.Janse, G.A.Sawatzky, *Phys. Rev. B* **15**, p.1669, (1977)
- [80] N.D.Lang et A.R.Williams, *Phys. Rev. B* **20**, p.1369, (1979)
- [81] G.A.Sawatzky, *Phys. Rev. Let* **39**, p.504, (1977)
- [82] G.A.Sawatzky et A.Lenselik, *Phys. Rev. B* **21**, p.1791, (1980)
- [83] P.J.Feibelman et E.J.McGuire, *Phys. Rev. B* **15**, p.3575, (1977)
- [84] M.Cini, *Sol. Stat. Comm.* **20**, p.605, (1976)
- [85] M.Cini, *Sol. Stat. Comm.* **24**, p.681, (1977)
- [86] M.Cini, *Phys. Rev. B* **17**, p.2788, (1978)
- [87] M.Cini, *Surf. Sci.* **87**, p.483, (1979)
- [88] F.Bechstedt, *Phys. Stat. Sol.* **b112**, p.9, (1982)
- [89] A.Jablonski et Touggard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, p.106, (1990)
- [90] A.Jablonski, *Surf. Sci.* **188**, p164, (1987)
- [91] C.J.Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47**, p.197, (1988)
- [92] H.Ebel, C.Pöhn, R.Svagera, M.E.Wernle, M.F.Ebel et A.Jablonski, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **50**, p.109, (1990)
- [93] J.Ferron et E.C.Goldberg, *Surf. Sci.* **275**, p.114, (1992)
- [94] S.Tanuma, C.J.Powell et D.R.Penn, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, p.2213, (1990)
- [95] M.P.Seah et W.A.Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, p.2, (1979)
- [96] A.Jablonski, *Surf. Interf. Anal.* **14**, p659, (1989)
- [97] S.Tanuma, C.J.Powell et D.R.Penn, *Surf. Interface Anal.* **11**, p.577, (1988)
- [98] C.J.Tung, J.C.Ascley et R.H.Ritchie, *Surf. Sci.* **81**, p.427, (1979)

- [99] C.J.Powell, *Surf. Interface Anal.* **7**, p.263, (1985) ; *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, p.1338, (1985)
- [100] C.J.Powell, *Surf. Sci.* **44**, p.29, (1974)
- [101] C.J.Powell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, p.1532, (1986)
- [102] S.Hofmann, *Mikrochim. Acta, Suppl* **8**, p.71, (1979)
- [103] M.L.Tang et G.K.Weher, *J.Appl. Phys.* **44**, p.1534, (1973)
- [104] A.Schmidt Thèse, FU Berlin (1991)
- [105] H.-J.Ernst, F.Fabre et J.Lapujoulade, *Surf. Sci. Lett.* **275**, p.L682 (1992)
- [106] E.Bauer, *Z.Kristallogr, Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **110**, p.372, (1958)
- [107] S.A.Shakirova, V.A.Pleshkov et G.A.Rump, *Surf. Sci.* **279**, p.113, (1992)
- [108] F.C.Frank et J.H.van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, A* **198**, p.205, (1949) ; **A 200**, p.125, (1949)
- [109] T.F.Gallon, *Surf. Sci.* **17**, p.485, (1969)
D.C.Jackson, T.E.Gallon et A.Chambers, *Surf. Sci.* **36**, p.381, (1973)
- [111] J.Werckmann, A.Mosser et J.P.Deville, *Analisis* **9**, p.213, (1981)
- [112] J.E.T.Andersen, *Surf. Sci.* **262**, p.422, (1992)
S.Nakanishi et T.Horiguchi, *Surf. Sci.* **125**, p.635, (1983)
- [114] J.N.Stranski et L.Krastanov, *Ber. Akad. Wiss. Wien* **146**, p.797, (1938)
- [115] S.Ossicini, R.Memeo, F.Ciccacci, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, p.387, (1985)
- [116] H.-J.Gossmann et G.J.Fisanik, *Surf. Sci. Let.* **244**, p.L137, (1991)
- [117] M.-C. Wu et P.J.Moller, *Surf. Sci.* **279**, p.23, (1992)
- [118] M.Volmer et A.Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, p.277, (1926)
- [119] B.Gruzza et C.Pariset, *Surf. Sci.* **247**, p.408, (1991)
- [120] M.Tomelli et G.A.Attard, *Surf. Sci. Let.* **245**, p.L179, (1991)
- [121] B.Gauthé, "Les pertes d'énergie caractéristiques des électrons dans les solides", édité par Gauthier-Villars, 1968.
- [122] C.Kittle, "Physique de l'état solide", 5ème édition, Chapitre 8
- [123] C.Wehenkel, *Journal de physique*, Tome **36**, p.199 (1975)
- [124] J.Daniels, C.V.Festenberg, H.Raether, K.Zeppenfeld, *Springer tracts in mod. phys.* **54**, p.78 (1970), voir aussi H.Raether, "Excitation of plasmons and interband transitions by electrons", *Springer Tracts in Modern Physics* **88** (1980)
- [125] M.Gell-Mann et M.L.Goldberger, *Phys. Rev.* **91**, p.398 (1953)
- [126] R.A.Ferrell, *Phys. Rev.* **111**, p1214 (1958)
- [127] E.A.Stern et R.A.Ferrell, *Phys. Rev* **120**, p.130 (1960)
- [128] C.Wehenkel et B.Gauthé, *Phys. Stat. Sol.(b)* **64**, p.515 (1974)
- [130] E.Colavita, M.De Crescenzi, L.Papagno, *Phys. Rev B* **25**, p.2480 (1982)
- [131] G.Chiarello, E.Colavita et M.De Crescenzi, *Phys. Rev. B* **29**, p.4878 (1974)
- [132] D.M.Newns, *Physics Letters* **38A**, p.341 (1972)

- [133] K.L.Ngai, E.N.Economou et M.H.Cohen, *Phys. Rev. Let.* **22**, p.1375 (1969)
- [134] D.M.Newns, *Phys. Rev.* **B 1**, p.3304 (1969)
- [135] E.N.Economou, *Phys. Rev.* **182**, p539 (1969)
- [136] N.Cabrera, V.Celli et R.Manson, *Phys. Rev. Let.* **22**, p.346 (1969)
- [137] F.Stern, *Phys. Rev. Let.* **18**, p.546 (1967)
- [138] J.W.Gadzuk, *Phys. Rev.* **B 1**, p1267 (1970)
- [139] K.L.Ngai, E.N.Economou et M.H.Cohen, *Phys. Rev. Let.* **24**, p.61 (1970)
- [140] E.Colavita, M.De Crescenzi, L/Papagno, R.Scarmozzino, L.S.Caputi, R.Rosei et E.Tosatti, *Phys. Rev.* **B 25**, p.2490 (1982)
- [141] A.Bensaoula, J.Y.Veuillen, T.A.Nguyen Tan, J.Derrien et M.De Crescenzi, *Surf. Sci.* **241**, p.425 (1991)
- [142] U.Jostell, *Surf. Sci.* **82**, p333 (1979)
- [143] A.P.Hitchcock et C.H.Teng, *Surf. Sci.* **149**, p.558 (1985)
- [144] Y.C.Lee, M.Abu-Joudeh et P.A.Montano, *Surf. Sci.* **143**, p.469 (1984)
- [145] E.A.Bakulin, M.M.Bredov et V.A.Vasil'ev, *Sov. Phys.-Solid State* **13**, p.3114, (1972)
- [146] D.L.Misell et A.J.Atkins, *Phil. Mag.* **27**, p.95 (1973)
- [147] H.Papp, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.* **86**, p.555 (1982)
- [148] H.Papp, *Surf. Sci.* **129**, p.205 (1983)
- [149] H.Papp, *Surf. Sci.* **149**, p.460 (1985)
- [150] Y.C.Lee et P.A.Montano, *Surf. Sci.* **149**, p.471 (1985)
- [151] K.Akimoto, Y.Sakisaka, M.Nishijima et M.Onchi, *Surf.Sci.* **82**, p.349 (1979)
- [152] E.A.Bakulin, L.A.Balabonova et V.A.Vasil'ev, *Soviet Phys.-Solid State* **13**, p.542 (1971)
- [153] E.A.Bakulin, M.M.Bredov et V.A.A.Vasil'ev, *Soviet Phys.-Solid State* **13**, p.2536 (1972)
- [154] E.Rudberg et J.C.Slater, *Phys. Rev.* **50**, p.150, (1936)
- [155] R.H.Ritchie, *Phys.Rev.* **106**, p.874 (1957)
- [156] H.Frohlich et H.Pelzer, *Proc.Phys.Soc.* **A 68**, p.525, (1955)
- [157] J.Hubbard, *Proc.Phys.Soc.* **A 68**, p.441 (1955)
- [158] P.Nozière et D.Pines, *Phys.Rev.* **113**, p.1254 (1959)
- [159] Einstein, *Ann. Physik* **17**, p.132 (1905)
- [160] W.E.Spicer, *Phys. Rev.* **112**, p.114 (1958) voir aussi C.N.Berglund et W.E.Spicer, *Phys. Rev.* **136**, p.1030 (1964)
- [161] S.B.M.Hagström, C.Nordling et K.Siegbahn, *Z.Physik* **178**, p.433 (1964)
- [162] S.Doniach et M.Sunjic, *J.Phys.* **C 3**, p.285 (1970) ; J.W.Gadzuk et M.Sunjic, *Phys. Rev.* **B 12**, p.524 (1975)
- [163] P.H.Citrin, G.K.Wertheim et Y.Baer, *Phys. Rev. Lett.* **41**, p.1425 (1978)
- [164] B.Carrière et G.Krill, cours de l'école d'été d'Aussois (1990)
- [165] Kotani "Inner shell photoelectron process in solids", chapitre 9

- [166] Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course CVIII "Photoemission and Adsorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation" (1990) Elsevier Science Publishers B.V. North Holland
- [167] D.Spanjaard, C.Guillot, M.C.Desjonquères, G.Trégliat et J.Lecante, *Surf. Sci. Rep.* **5**, p.1 (1985)
- [168] W.F.Egelhoff, Jr., *Surf. Sci. Rep.* **6**, p.253, (1986)
- [169] R.H.Williams, G.P.Srivastava et I.T.McGovern, *Rep. Prog. Phys.* **43**, p.1357 (1980)
- [170] G.D.Mahan, *Phys. Rev.* **163**, p.612 (1967)
- [171] P.W.Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **18**, p.1049 (1967)
- [172] P.Nozières et C.T.De Dominicis, *Phys. Rev.* **178**, p.1097 (1969)
- [173] J.J.Hopfield, *Comments Solid State Phys.* **2**, p.40 (1969)
- [174] J.Friedel, *Comments Solid State Phys.* **2**, p.21 (1969)
- [175] S.Hüfner et G.K.Wertheim, *Phys. Lett. A* **51**, p.299 et p. 301 (1975)
- [176] R.L.Cohen, G.K.Wertheim, A.Rosencwaig et H.J.Guggenheim, *Phys. Rev. B* **5**, p.1037 (1972)
- [177] F.R.Mc Feely, S.P.Kowalczyk, L.Ley et D.A.Shirley, *Phys. Lett. A* **49**, p.301 (1972)
- [178] M.Cardona et L.Ley, "Photoemission in solids" *Topics in Appl. Phys.* **26** (1978)
- [179] F.U.Hillebrecht, J.C.Fuggle, P.A.Bennett, Z.Zolnieriek et CH.Freiburg, *Phys. Rev. B* **27**, p.2179 (1983)
- [180] D.Richardson et L.A.Hisscott, *J.Phys. F* **6**, p.L127 (1976)
- [181] C.S.Fadley et D.A.Shirley, *Phys. Rev. A* **2**, p.1109 (1970)
- [182] H.Kaga, A.Kotani et Y.Toyozawa, *J.Phys. Soc. Jpn.* **41**, p.1851 (1976)
- [183] Y.Takehashi et A.Kotani, *Phys. Rev. B* **29**, p.4292 (1984)
- [184] Y.Takehashi, K.Becker et P.Fulde, *Phys. Rev B* **29**, p.16 (1984)
- [185] W.Eib et S.F.Alvarado, *Phys. Rev. Lett.* **37**, p.444 (1976)
- [186] J.D.Moore et J.B.Pendry, *J. Phys. C* **11**, p.4615 (1978)
- [187] C.Guillot, Y.Ballu, J.Paigné, J.Lecante, K.P.Jain, P.Thiry, R.Pinchaux, Y.Petroff et L.M.Falikov, *Phys. Rev. Lett.* **39**, p.1632 (1977)
- [188] D.R.Penn, *Phys. Rev. Lett.* **42**, p.921 (1979)
- [189] T.Jo et A.Kotani, *Solid State Commun.* **54**, p.451 (1985)
- [190] L.C.Davis et L.A.Feldkamp, *Phys. Rev. B* **23**, p.6239 (1981)
- [191] A.R.Williams et N.D.Lang, *Phys. Rev. Lett.* **40**, p.954 (1978)
- [192] L.Ley, S.P.Kolwalczyk, F.R.M.Feely, R.A.Pollak, D.A.Shirley, *Phys. Rev. B* **8**, p.2392 (1978)
- [193] C.S.Fadley, S.B.M.Hagström, M.P.Klein et D.A.Shirley, *J.Chem. Phys.* **48**, p.3779 (1968)
- [194] A.Rosengren et B.Johansson, *Phys. Rev. B* **22**, p.3706 (1980)

- [195] M.C.Desjonquères, D.Spanjaard, Y.Lassailly, C.Guillot, *Solid State Comm.* **34**, p.807 (1980)
- [196] A.Zangwill, "*Physics at surface*", Cambridge University press, (1988) p45.
- [197] K.Mase et Y.Murata, *Surf. Sci.* **277**, p.97 (1992)
- [198] H.Tochihara et S.Mizuno, *Surf. Sci.* **279**, p.89 (1992)
- [199] W.Berndt et A.M.Bradshaw, *Surf. Sci. Lett.* **279**, p.L165 (1992)
- [200] W.Liu, J.R.Lou et K.A.R.Mitchell, *Surf. Sci.* **281**, p.21 (1993)
- [201] H.Itoh, S.Narui, Z.Zhang et T.Ichonokawa, *Surf. Sci. Lett.* **277**, p.L70 (1992)
- [202] D.D.Chambliss et S.Chiang, *Surf. Sci. Lett.* **264**, p.L187 (1992)
- [203] J.de la Figuera, J.E.Prieto, C.Ocal et R.Miranda, *Phys. Rev. B* (1993) sous presse
- [204] J.C.Dunphy, C.Knight, P.Sautet, D.F.Ogletree, G.A.Somorjai et M.B.Salmeron, *Surf. Sci.* **280**, p.313 (1993)
- [205] K.Osuch et W.S.Verwoerd, *Surf. Sci.* **285**, p.59 (1993)
- [206] J.B.Pendry, "*L.E.E.D.*", Academic press London and New York (1974)
- [207] M.A.Van Hove et S.Y.Tong, "*Surface Crystallography by LEED*", Springer Verlag (1979)
- [208] J.J.Lander, *Prog. Solid. State Chem.* **2**, p.26 (1965)
- [209] J.B.Pendry et P.J.Row, *Surf. Sci.* **219**, p.355 (1989)
- [210] J.B.Pendry, *J.Phys. C* **13**, p.937 (1980)
- [211] E.Zanazzi et F.Jona, *Surf. Sci.* **62**, p61 (1977)
- [212] J.M.Bugnard, R.Baudoing-Savois, Y.Gauthier et E.K.Hill, *Surf. Sci.* **281**, p62 (1993)
- [213] M.Lindroos, C.J.Barnes, P.Hu et D.A.King, *Chem. Phys. Lett.* **173**, p.92 (1990)
- [214] H.Over, G.Kleinle, G.Ertl, W.Moritz, K.-H. Ernst, H.Wohlgemuth, K.Christmann et E.Schwarz, *Surf. Sci.* **254** (1991) L469-L474
- [215] R.O.Jones et P.J.Jennings, *Surf. Sci. Rep.* **9**, p.165 (1988)
- [216] U.Korte et G.Meyer-Ehmsen, *Surf. Sci.* **277**, p.109 (1992)



Chapitre IV

Dispositifs et modes opératoires



IV.1. Introduction

Toutes les expériences ont été réalisées sous ultra-vide dans différentes enceintes possédant des caractéristiques communes. Les expériences LEED, AES et XPS se sont déroulées dans des bâtis installés à Strasbourg tandis que les expériences de UPS ont été réalisées au LURE (Orsay). Dans ce chapitre, je vais décrire les dispositifs expérimentaux utilisés, la préparation des échantillons de cobalt et l'approche mise en oeuvre pour l'exploitation des données.

IV.2. Dispositifs expérimentaux

IV.2.1. Techniques du vide

Les techniques du vide sont largement maîtrisées de nos jours. Différentes variantes (et religions!) existent quant aux groupes de pompes utilisés mais l'établissement de l'ultra-vide passe toujours par les 4 étapes suivantes :

① Pompage primaire (10^{-2} Torr), à l'aide de pompes à membrane ou de pompes à palettes ; ce vide peut être amélioré par l'action de pompes à zéolithes.

② Vide secondaire (10^{-6} Torr), grâce à des pompes turbo moléculaires ou des pompes à diffusion.

③ Etuvage de l'ensemble à des températures variant de 150 à 300°C pendant au moins 24 heures afin de favoriser la désorption des parois.

④ Ultra-vide "propre" ($<10^{-9}$) obtenu grâce à l'action associée d'un sublimateur de titane afin de fixer l'oxygène résiduel et d'une pompe "propre" qui peut être de type :

-ionique ou

-cryogénique

Un vide plus poussé peut être obtenu au moyen d'un piège à azote liquide. Cependant celui-ci va libérer les gaz adsorbés lors du réchauffement ; il convient donc de le refroidir durant toute la durée de l'expérience ou de ne pas l'utiliser du tout.

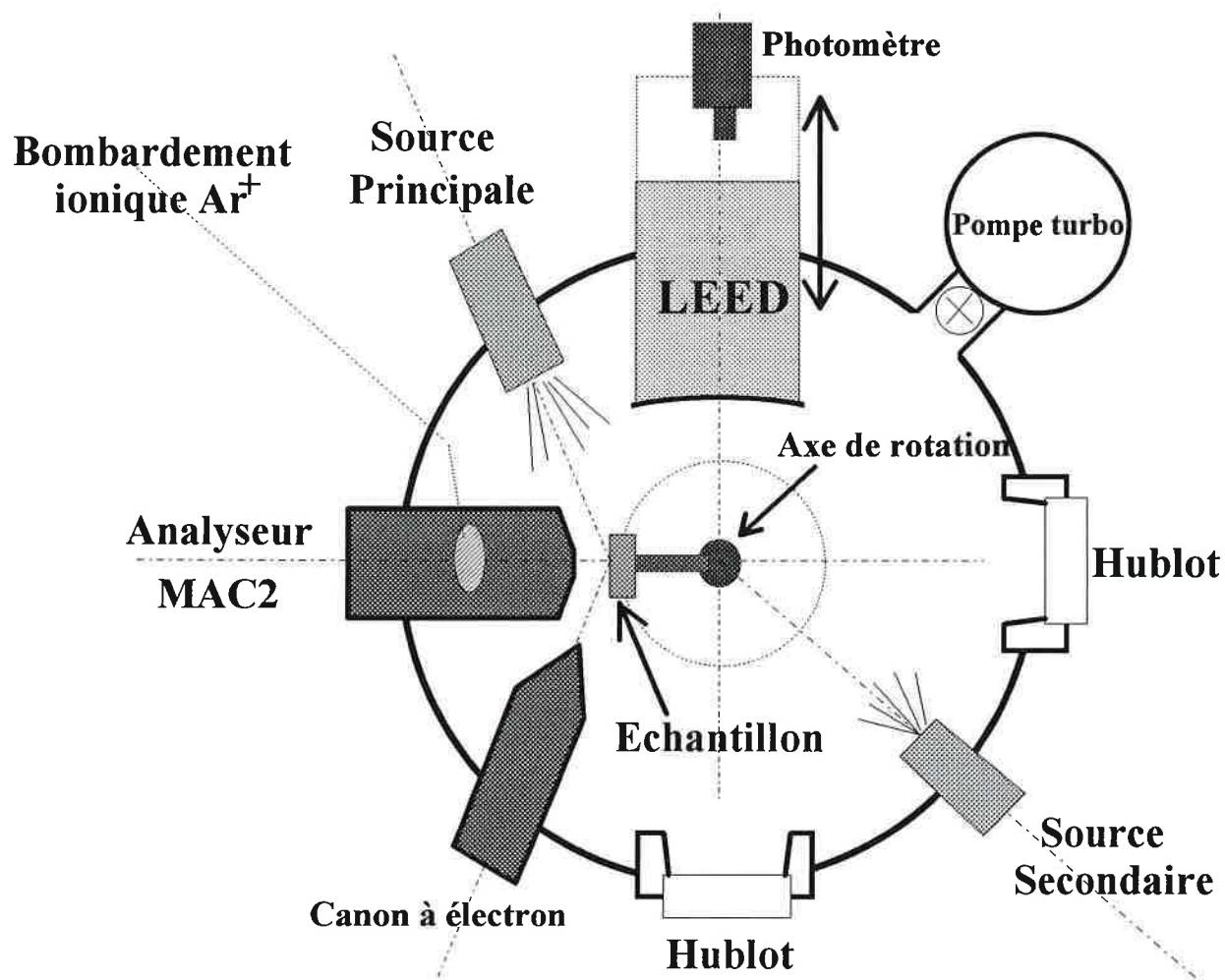
Les vides limites sont en principe obtenus après environ une semaine de pompage au moins mais un vide relativement correct permettant de procéder à des expériences de courtes durées peut s'établir en 3 jours. Les expériences que je vais reporter dans le chapitre VI ont été réalisées typiquement entre 10^{-9} et 2.10^{-10} mbar pour l'XPS et entre 3.10^{-10} et 7.10^{-11} mbar pour les études AES/LEED et UPS.

IV.2.2. Appareillage

IV.2.2.1. Chambre AES/LEED

La géométrie de l'expérience est représentée sur la figure IV.2.2-1

Figure IV.2.2-1



Cette chambre est installée au Groupe Surfaces-Interfaces. Elle est équipée, dans un même plan horizontal, des appareils suivants :

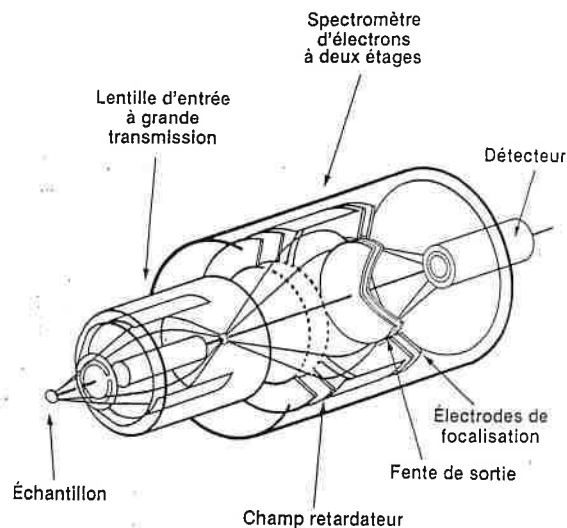
* Analyseur MAC2 :

L'originalité de cet analyseur fabriqué par RIBER réside dans son étage de refocalisation à l'entrée (figure IV.2.2-2). Cette lentille électrostatique permet d'imager de manière fine un point précis de l'échantillon. Grâce à cette caractéristique, une résolution constante sur toute la gamme d'énergie est disponible. Cet analyseur a été décrit par Staib et

al.[1]. En raison de la faible dimension de l'aire analysée, cet analyseur nécessite une source d'électrons fortement focalisée.

Figure IV.2.2-2

Principe de fonctionnement de l'analyseur MAC2.



L'interfacage *via* un micro ordinateur PC permet le pilotage et l'acquisition des spectres.

Trois modes de fonctionnement sont possibles :

① Mode Comptage $N(E)$: Dans ce mode, les électrons ayant franchi les deux étages de l'analyseur sont directement comptés. Ce mode d'acquisition est adapté lorsque la forme des pics Auger varie beaucoup mais il nécessite de grands temps d'acquisition.

② Mode dérivé $dN(E)/dE$: Une modulation sinusoïdale d'une amplitude de quelques volts ($\approx 2V$) est appliquée au cylindre de l'analyseur. Une détection synchrone est réalisée par l'intermédiaire d'un amplificateur Lock-In qui délivrera en sortie un signal dérivé électroniquement. Le temps d'attente pour la prise de données est lié au temps de relaxation du Lock-In (Constante de temps τ) ; un résultat idéal est obtenu lorsque le temps d'attente correspond à 3τ . Pour les raisons de sensibilité et de rapport signal/bruit que j'ai évoqués au chapitre III.1, nous travaillons quasi-exclusivement dans ce mode.

③ Mode dérivée seconde : Dans ce cas, la deuxième harmonique est détectée par le Lock-In. Ce mode peut être mis à profit pour l'enregistrement de pertes caractéristiques.

* Canon à électrons :

Le canon à électrons, fabriqué par RIBER, est un canon indépendant à filament de W. Il peut travailler jusqu'à 10keV et présente une forte brillance par sa bonne focalisation. L'incidence est faible (30° par rapport à la surface de l'échantillon). Nous avons travaillé à des énergies primaires de 4keV pour les spectres Auger et dans la gamme de 150 à 2000eV pour les pertes caractéristiques.

Les cinétiques de croissance et/ou de recuit imposent une constance du flux électronique durant plusieurs heures. Cependant l'ensemble, analyseur et canon, présente une forte dérive dans les trois premières heures d'utilisation puis tend à se stabiliser asymptotiquement. Ce comportement a été observé à partir de la mesure de l'intensité des transitions de haute énergie du cuivre sur une période de 6 heures. La dérive devient quasiment insignifiante après 5 heures de fonctionnement même après réoptimisation du signal. Ce délai a été respecté pour toutes les études cinétiques.

* Diffracteur LEED (ou DEL):

Deux optiques de diffraction "Omicron" (inverse LEED) ont été utilisées, l'une à 4 grilles, l'autre à 3 grilles. La qualité des diagrammes est la même. Les clichés sont observés par transmission. Ces optiques peuvent travailler dans une gamme d'énergie primaire allant de 0 à 1000eV pour une tension post-accélétratrice comprise entre 0 et 7keV. Nous avons travaillé à 5keV ; une telle tension présente un bon compromis entre un fort potentiel et la limitation du risque de décharge. Les canons à électrons sont équipés de pointes de LaB₆ présentant une forte brillance et une grande stabilité.

Les courbes LEED I-V sont obtenues sur des diagrammes décentrés d'environ 10°, par l'intermédiaire d'un photomètre et enregistrées sur PC. Ce dernier pilote l'alimentation du LEED.

* Autres caractéristiques de l'enceinte :

-Un canon à ions (à plasma) est installé hors du plan (au dessus de l'analyseur) pour le nettoyage des échantillons. Les tensions accélératrices sont typiquement de l'ordre de 4 à 6keV. L'angle d'incidence est compris entre 10 et 20°.

-La chambre peut être équipée, de plus, de trois évaporateurs, une des positions permettant l'enregistrement simultané des spectres Auger. Un tel montage évite les problèmes

liés au repositionnement. Les autres évaporateurs permettent de réaliser les sandwichs ou des structures plus complexes.

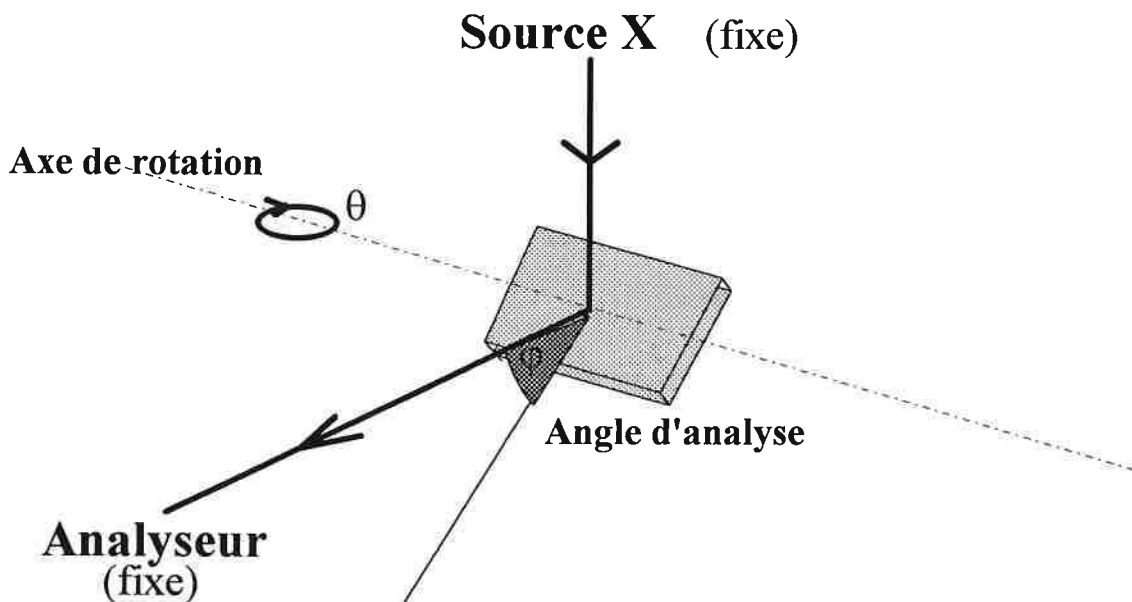
-L'échantillon est décentré par rapport à l'axe de rotation du manipulateur qui possède une rotation et trois translations. Le porte échantillon est équipé d'un système de chauffage par bombardement électronique permettant de chauffer jusqu'à 1000°C et offrant une bonne stabilité. La température est mesurée par un thermocouple Chromel-Alumel et par un pyromètre extérieur.

IV.2.2.2 Chambre XPS

Cette enceinte, installée à l'IPCMS-GEMME, fonctionne en service commun. Elle est équipée d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse. L'analyseur est de type hémisphérique. La résolution dépend de l'énergie. La description, la mise en oeuvre et la calibration de cette expérience ont été très largement détaillées par P.Humbert[2]. Je ne présente, par conséquent, dans la figure IV.2.2-3 que la géométrie utilisée pour l'analyse angulaire.

Figure IV.2.2-3

Géométrie de l'expérience de XPS.



Cette chambre est équipée d'un canon à ions et d'un système de chauffage résistif.

IV.2.2.3 Chambre UPS

Les études en photoémission UPS ont été effectuées au LURE sur la ligne PS1 de Sper-ACO en collaboration avec l'équipe de C.Guillot. L'étude en photoémission a été faite sous une incidence de photons constante et égale à $\approx 30^\circ$ par rapport à la normale. L'angle d'analyse des photoélectrons était proche de la normale de la surface de l'échantillon.

L'enceinte comporte un bombardement ionique, un LEED inverse de "VG", une chambre de préparation, une chambre d'analyse et un système de chauffage par bombardement électronique. La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique.

L'analyseur est intégré à l'enceinte et peut se déplacer autour de l'échantillon. C'est un analyseur sphérique à 180° . Le principe de cet analyseur est complètement décrit dans la thèse de C.Guillot[3]. Souvenons-nous que cet analyseur possède une très bonne focalisation et que sa résolution est dépendante du potentiel entre les sphères ainsi que des rayons de ces dernières. La résolution expérimentale peut être choisie en connaissant les potentiels appliqués et les largeurs des fentes sur le monochromateur. La résolution des spectres que je présenterai au chapitre VI est de l'ordre de 250meV. Elle peut être vérifiée sur la bande de valence de dépôts de Pt épais par exemple. Le réseau nous permettait d'accéder à la gamme d'énergie 100-200eV.

IV.3. Mode opératoire

Dans cette partie, nous allons examiner l'aspect pratique de la réalisation des échantillons en portant l'accent sur la procédure de nettoyage du monocristal de Co.

IV.3.1. Evaporation du Co et du Pt

Pour toutes les situations de dépôt considérées tant pour le platine que pour le cobalt, les évaporations ont été faites à partir de filaments chauffés par effet Joule. L'alimentation correspondante est de préférence non stabilisée, la section du filament évolue et par conséquent sa résistivité aussi. Une alimentation stabilisée entraîne une augmentation du flux dans le temps. Les flux sont raisonnablement constants sur une période de quelques heures.

A partir de ces évaporateurs particulièrement simples, il est possible, après un dégazage correct, d'obtenir des dépôts très propres. Le vide pendant les évaporations n'excède pas $5 \cdot 10^{-10}$ mbar pour une pression de base de 10^{-10} mbar.

Pour le filament de cobalt, en raison des risques de fragilisation qui accompagnent la transition de phase martinsitique hcp \rightarrow fcc, il convient de laisser le filament trouver son équilibre à plus faible courant avant d'augmenter l'ampérage à la valeur de travail.

Dans le cas du platine, aucune étape intermédiaire n'est nécessaire, mais les montée et descente d'intensité doivent être lentes.

IV.3.2. Préparation des surfaces de Co(hcp)

Les trois substrats utilisés Co(0001), Co(10 $\bar{1}$ 0) et Co(11 $\bar{2}$ 0) ont été taillés par électro-érosion à partir d'un même barreau de cobalt monocristallin de très haute pureté. Ils ont été orientés par la méthode de Laue, avec une précision meilleure que 0.5° , puis polis au carbure de silicium et à la pâte diamant jusqu'à 0.25 microns.

Après polissage, les clichés de Laue en réflexion montrent un fond continu très intense alors que ceux effectués par transmission des coupes fines ne montrent aucun fond. Ce point suggère que le cristal est de bonne qualité en volume mais assez profondément perturbé par les procédures de coupe et de polissage. Ce fait nous a interdit des expériences en RBS par canalisation, la cohérence du cristal en profondeur ($\approx 500 \text{ \AA}$) étant insuffisante. D'autre part, l'analyse par RMN montre qu'une partie du cristal est de type fcc, sans pouvoir la quantifier.

Les contaminants internes du cobalt liés à la fabrication du monocristal sont le soufre et le chlore. Ils ségrègent à assez faible température (250°C). Les contaminants externes sont le carbone et l'oxygène. Ce sont en fait ces deux contaminants qui sont les plus difficiles à éliminer.

Les substrats de cobalt ne sont pas réputés être faciles à nettoyer. La difficulté principale liée à ce substrat provient de la présence d'une transition martinsitique hcp→fcc vers 400°C observée sur des polycristaux de cobalt[4]. Des données, relatives aux monocristaux, pour cette température de transition, n'existent pas à l'heure actuelle. Cependant, la procédure de nettoyage doit se faire à basse température ce qui est problématique pour la préparation des surfaces de monocristaux. Différentes méthodes de nettoyage ont été proposées dans le but de minimiser la détérioration de la surface par bombardement ionique. Pratiquement les auteurs[5] ont procédé par cycles de bombardement ionique-recuit avec des gaz rares comme le Xe pour limiter l'amorphisation du cristal. Cependant, tous annoncent des périodes de nettoyage de plusieurs centaines d'heures.

Après de nombreux essais, j'ai pu mettre au point une procédure de nettoyage efficace et plus rapide avec un bombardement à l'argon et donnant des échantillons d'une qualité très satisfaisante. Cependant, le protocole doit être suivi très strictement. Il se décompose en plusieurs étapes :

① Après mise sous vide, l'échantillon doit être chauffé à 300-350°C jusqu'à la désorption totale de l'oxygène. Tout bombardement ionique avant ce stade entraîne la formation d'un oxyde de cobalt qui est d'une stabilité redoutable face aux bombardements ultérieurs. Dans cette étape, la quasi-totalité du S et du Cl ségrège. Cette procédure dure généralement de 5 à 10 heures selon l'histoire de l'échantillon.

② Le substrat est maintenu à 300°C et bombardé par des ions Ar^+ . Si la géométrie le permet, il faut choisir un angle d'attaque des ions de 30° pour augmenter l'efficacité. Un taux de carbone de l'ordre de 2.5 à 3%(par rapport au pic Co_{MVV}) est atteint assez facilement (compter encore 10 heures). Ce carbone résiduel peut être enlevé de deux façons :

- Cycles de bombardements à température ambiante (15min) et de bombardements à 300°C. Cette procédure peut prendre plusieurs dizaines d'heures. Il est possible de recuire l'échantillon sous oxygène pour fixer une partie du carbone. Cependant il faudra veiller à ne bombarder que lorsque tout l'oxygène aura été désorbé.

- Si l'on dispose d'une source d'un élément ayant une bonne affinité pour le C, tel le Pt, il est beaucoup plus rapide d'évaporer quelques couches de celui-ci et de bombarder l'ensemble à 300°C. Après deux ou trois évaporations, le carbone disparaît totalement.

Cette procédure assure une décontamination jusqu'à la limite de détection de l'Auger ($\approx 0.1\%$). Finalement, l'échantillon est bombardé durant quelques heures, à 350°C pour assurer une bonne cristallisation de surface. ***Il convient de ne pas recuire l'échantillon sans le bombarder.*** Tout recuit ultérieur à 350°C pendant plus d'une heure détériore la qualité des diagrammes de diffraction.

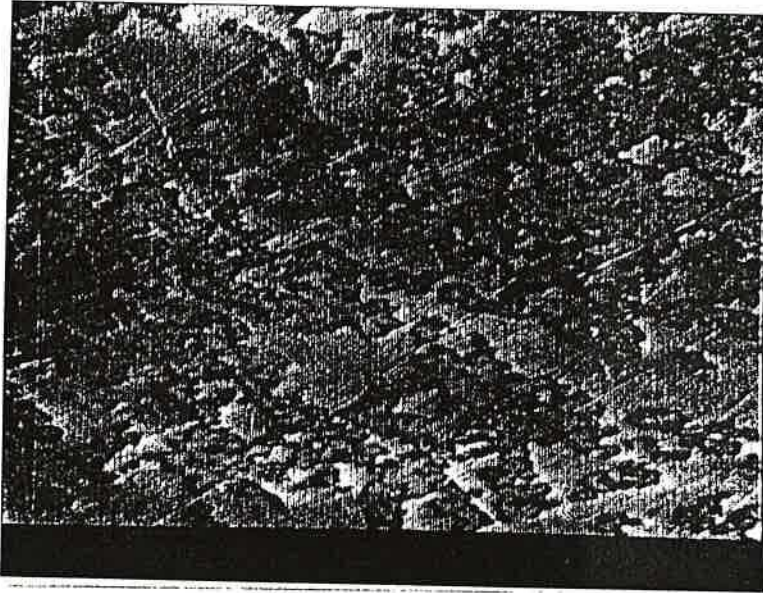
La figure IV.3.2-1 montre l'évolution, par microscopie à balayage, de la surface au cours du traitement. Ces photographies ont été obtenues sur le microscope à balayage Auger nanoscan de Riber installé au GSI. Notons que le substrat final présente des "vagues" à grande distance. La surface finale n'est donc pas parfaitement plane mais la taille des vagues est infinie par rapport aux distances interatomiques.

Grâce à ce protocole, un échantillon fraîchement coupé peut être nettoyé en 4-5 jours. Pour un échantillon déjà traité et propre, ce délai se ramène à 3-4 jours, alors que, pour un échantillon protégé par une couche d'au moins 30\AA de Pt, le temps de préparation peut passer à 24 heures (1 à 2 jours). Dans tous les cas, il faut éviter de laisser des dépôts à forte affinité pour l'oxygène en surface de ces monocristaux. Enfin, la qualité des diagrammes de diffraction peut aussi être améliorée par homoépitaxie du cobalt à au moins 200°C . En dessous de cette température, il n'y a pas d'épitaxie du dépôt.

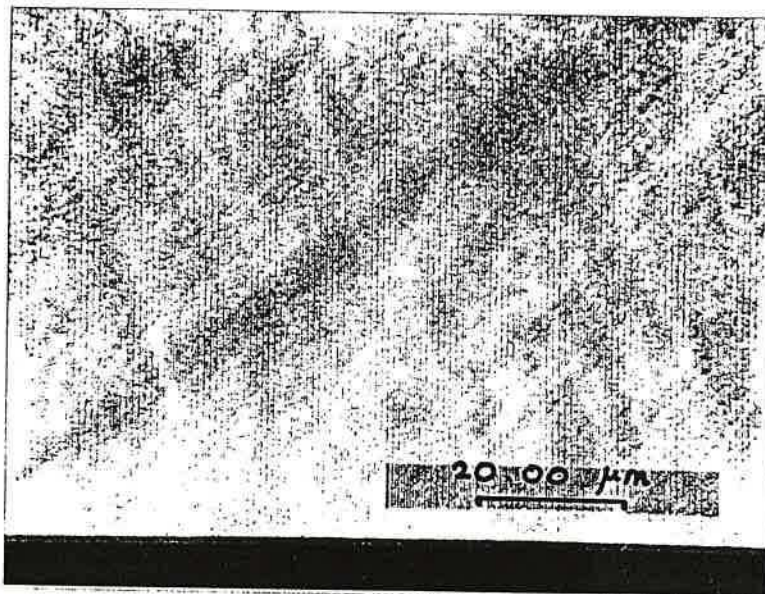
Des recuits courts à des températures approchant 500°C mènent à une reconstruction de surface sur la face $(10\bar{1}0)$. Les clichés et les simulations sont représentés dans la figure IV.3.2-2. Il y a diffraction simultanée de 2 réseaux inclinés de $+6.5^\circ \pm 1.0^\circ$ (donc deux taches spéculaires) ou de $-6.5^\circ \pm 1.0^\circ$ mais une seule des deux orientation est présente. Un tel cliché s'interprète par la présence de plans $(40\bar{4}1)$ (incliné de 7.5°) ou $(50\bar{5}1)$ (incliné de 6°) en plus des plans $(10\bar{1}0)$. La surface pourrait être constituée de marches très inclinées comme représenté sur la figure IV.3.2-3.

Figure IV.3.2-1

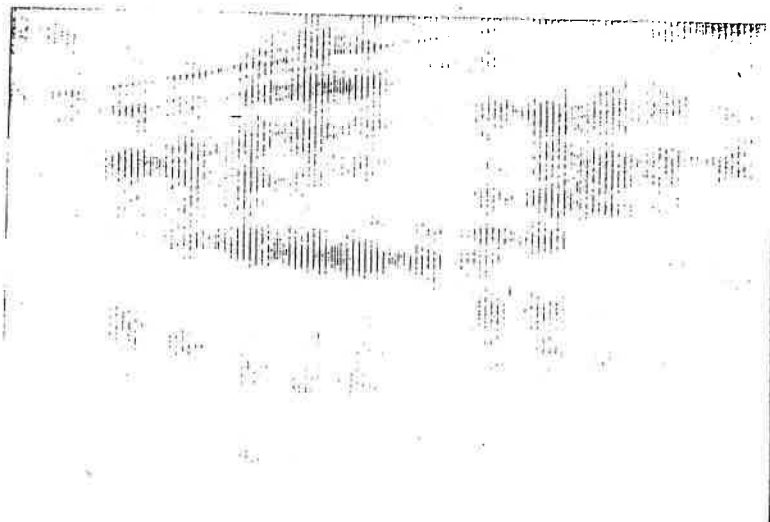
Photographies MEB des trois étapes du nettoyage des échantillons de cobalt



Co(10 $\bar{1}$ 0)
Surface polie



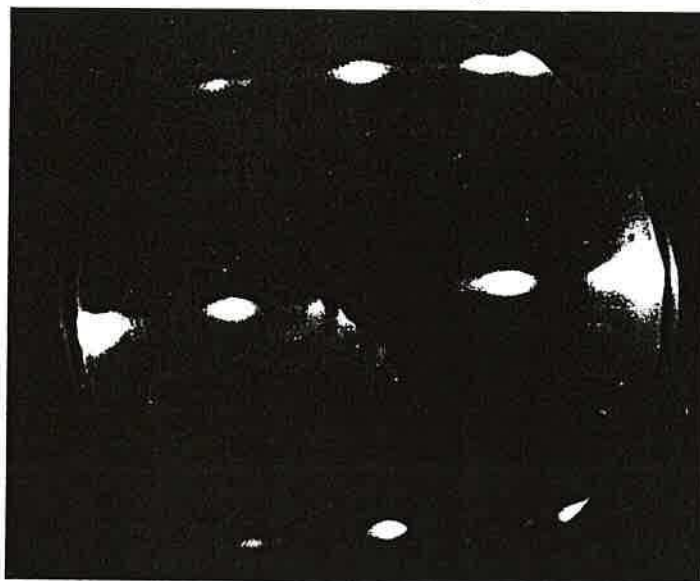
Co(10 $\bar{1}$ 0)
Recuit à 350°C, 5heures
disparition de l'Oxygène



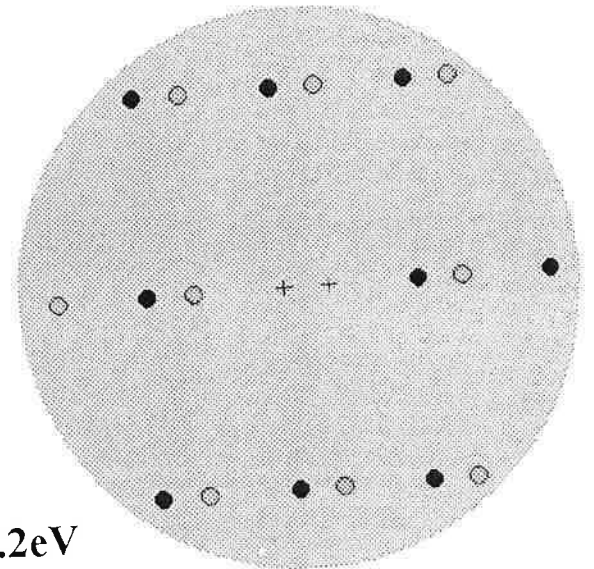
Co(10 $\bar{1}$ 0)
Surface après traitement

Figure IV.3.2-2

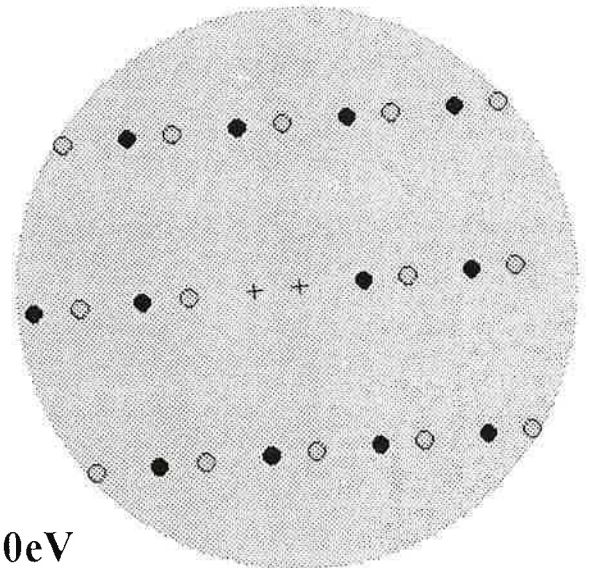
Clichés et simulations correspondant à la transition de surface sur du $\text{Co}(10\bar{1}0)$ pour un recuit à 500°C .



79.2eV



120eV



137.6eV

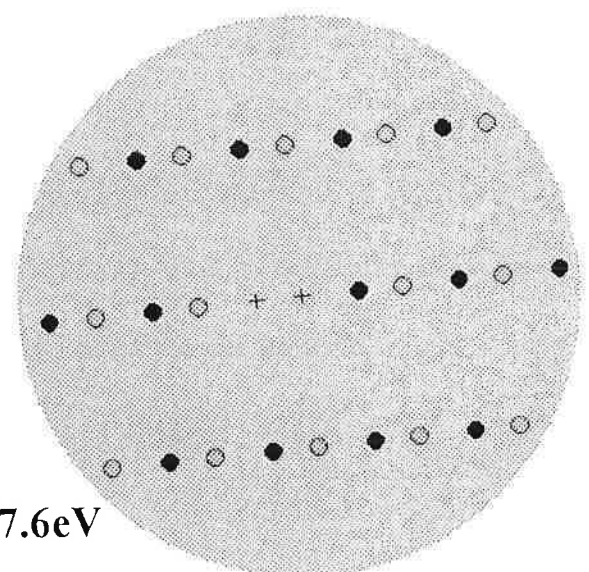
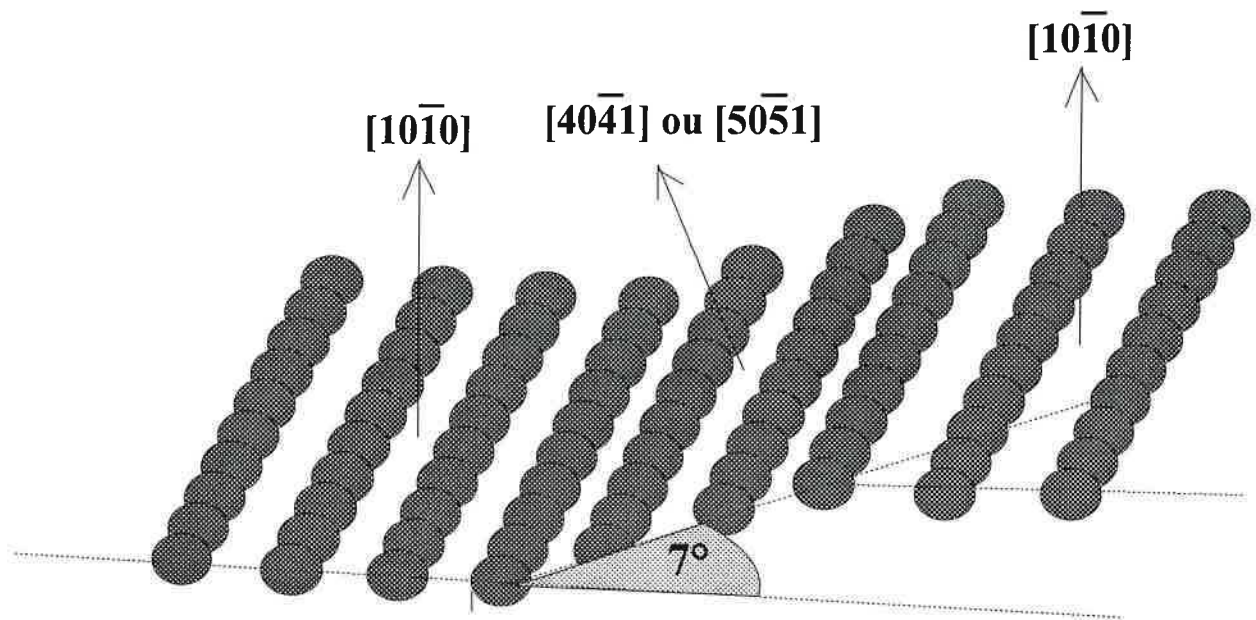


Figure IV.3.2-3



Le contraste et la définition des taches sont excellents. La structure est parfaitement définie. Cette transition se limite à la surface. Des bombardements à 300°C permettent de la faire disparaître complètement .

Pour conclure, indiquons encore que la surface de $\text{Co}(10\bar{1}0)$ est la plus difficile à préparer, la surface $\text{Co}(11\bar{2}0)$ étant la plus facile.

IV.4. Exploitation et traitement des données

IV.4.1. Cinétiques de croissance

Pour établir une cinétique de croissance en analyse Auger, il faut idéalement un grand nombre de points pris avec une statistique satisfaisante. Or l'analyseur MAC II possède un multiplicateur d'électrons très sensible ce qui limite son taux de comptage maximal. Le compromis permettant une étude de la cinétique passe donc forcément par une résolution énergétique moyenne ou par un nombre de points limité.

La mesure des intensités des pics Auger en mode dérivé est un autre problème tout à fait crucial. Et ce d'autant plus si les pics sont proches en énergie, car alors la simple mesure pic à pic n'est plus toujours possible. D'autre part, les spectres de basse énergie cinétique présentent un fond continu qui donne une forte pente au spectre. Mais malgré cette forme de spectre, il reste toujours deux possibilités : (i) la première consiste à mesurer les intensités par rapport à un point du fond continu qui ne contient pas d'informations sur le système ; cependant cette approche n'est possible que si le fond induit par l'analyseur reste constant durant toute la cinétique ; (ii) l'autre possibilité est de soustraire systématiquement le spectre du substrat propre. Cette méthode n'est valable que lorsqu'il n'y a pas de modification de la forme des pics due à une interaction chimique durant la croissance. J'ai utilisé la méthode la mieux adaptée à chaque situation et je préciserai la façon dont sont mesurées les intensités au cas par cas. Pour certaines croissances, le fond continu varie et peut être ajusté par moindre carré sur un polynôme d'ordre 6 qui est retiré.

L'épaisseur de la monocouche est un autre paramètre important mais qui n'est pas toujours accessible. Lorsque l'analyse structurale ne fournit pas cette information, il faut considérer, à partir de la maille la plus proche de celle du substrat, une épaisseur telle que la densité du matériau déposé soit sa densité naturelle. Ce petit calcul est fondé sur des hypothèses que l'on peut considérer comme plutôt discutables ; une erreur à ce niveau n'entraîne pas de mauvaise interprétation de la cinétique mais seulement une mauvaise valeur du LPMI. Cette épaisseur de monocouche n'a donc point besoin d'être exacte mais seulement proche de la valeur réelle pour obtenir des valeurs de LPMI cohérentes. De fortes variations de LPMI ne peuvent être imputées à une erreur sur l'épaisseur de la monocouche car son influence sur le LPMI reste faible.

Pour l'évaluation du mode de croissance, deux tests statistiques ont été appliqués aux cinétiques expérimentales. Ces deux tests ont un sens dans notre étude car la statistique des points est convenable :

(i) Test en χ^2 .

Ce test est généralement utilisé pour vérifier la validité d'une loi de probabilité donnée f qui donne une prédiction $Y_i=f(i)$ sur un ensemble de valeurs observées y_i pour la grandeur analysée. Alors $\chi^2 = \sum_i (y_i - Y_i)^2 / \sigma_i^2$ où σ_i est l'incertitude de mesure sur chacun des N points expérimentaux.

Dans la partie III.1 j'ai donné un certain nombre de lois d'évolution des signaux de substrat et d'adsorbat. Tous ces modèles peuvent être combinés et il devient alors difficile de faire la part des choses. Chaque modèle fait intervenir un nombre k de paramètres ajustables.

A partir de la valeur du χ^2 , et en tenant compte des $N-1-k$ degrés de liberté du système, il est possible de remonter au pourcentage d'accord entre la loi f et les points expérimentaux ou encore à l'erreur commise lorsque la loi est rejetée. Ce pourcentage n'est qu'une indication relative puisque nous n'avons pas accès directement à l'incertitude expérimentale. La minimisation du χ^2 pour les différents modèles permet d'estimer comparativement celui qui est le mieux adapté. Ce test est réalisé par micro-ordinateur sur les courbes de type $I=f(t)$ et a été décrit plus en détail par F.Scheurer[6].

Je vais à présent développer la deuxième approche.

(ii) Analyse simultanée de différentes représentations :

L'objectif dans ce paragraphe est de discuter de la façon dont les différentes représentations des cinétiques Auger sont sensibles :

(i) à de faibles écarts à un mode de croissance strictement défini.

(ii) à des erreurs sur les grandeurs qui interviennent dans les profils calculés.

Quelle que soit la représentation adoptée, cette analyse n'a de sens que si l'on dispose d'une bonne statistique de points.

Dans les figures IV.4.1-1-2 et -3, je présente les trois représentations classiques pour différents modèles de croissance. Ces courbes ont été établies à partir des formules données en III.1.1 Je n'ai pas indiqué l'évolution du signal d'adsorbat puisqu'il est symétrique de celui du substrat. Les paramètres pertinents sont les quantités $d/\lambda \cos \theta$ pour l'adsorbat et le substrat. La gamme de variation de 0.1 à 0.5 couvre pratiquement la totalité des cas possibles.

Pour le mode couche par couche, la figure IV.4.1-1 montre que la représentation $I=f(t)$ ne rend pas compte directement d'un tel mode, sauf pour de faibles valeurs de LPMI où il est

possible (parfois) de distinguer des brisures. Aucune conclusion significative ne peut être tirée à partir de cette représentation pour des raies Auger de haute énergie.

Dans la représentation I_{ads}/I_{sub} , une erreur sur le rapport $\lambda_{ads}/\lambda_{sub}$ est flagrante ; celui-ci est alors aisé à ajuster. La sensibilité de cette représentation au choix des pics (basse énergie/basse énergie ou basse énergie/haute énergie) est faible.

Par contre, dans la représentation $I_{sub}=f(I_{ads})$, l'ajustement sera d'autant plus probant que la différence des LPMI entre adsorbat et substrat est grande. Dans les cas de valeurs de LPMI trop proches, aucune différence ne peut être faite entre un mode FvdM et VM.

Dans la figure IV.4.1-2 je présente l'évolution dans les différentes représentations pour les modes Stranski-Krastanov/Volmer-Weber en fonction du taux de recouvrement de la surface (1=couche par couche). Le mode VW est la limite du mode SK pour un taux de recouvrement faible et aucune couche complète. Dans la première et dans la troisième représentation, il n'y a pas de grande différence entre un mode FvdM et un mode SK pour des taux de recouvrement élevés (0.9). *Notons que, contrairement à l'idée malheureusement communément admise, le mode SK, dans la modélisation classique, ne se caractérise pas par une droite allant de la couche complète jusqu'à la valeur maximale de I_{ads} dans la troisième représentation, mais par un décrochage en direction de la droite représentant un mode VW. Celui-ci n'est net que pour des taux de recouvrement faibles.* Pour des croissances de ce type, il n'y a que la représentation du rapport qui fournit une trace caractéristique particulièrement visible : dans ce cas, il y a un très net changement de courbure par rapport au mode FvdM.

Enfin la modélisation classique des modes VM ou SK est peu satisfaisante, car la forme des îlots n'est pas prise en compte. De plus, la modélisation du mode SK ne montre pas une évolution qui rend le passage du mode FvdM au mode VW évidente. Pour ces différentes raisons, j'ai établi en III.1.1 les équations pour un modèle plus réaliste d'îlots pyramidaux. L'évolution de ces courbes est présentée dans la figure IV.4.1-3. Une hauteur maximale d'îlots, avant coalescence, égale à 1, correspond au mode couche par couche (il y a autant d'îlots que de sites d'adsorption) alors qu'une hauteur grande (infinie) correspond au mode VM (peu d'îlots par rapport au nombre de sites). Je pense que la forme exacte des îlots n'a que peu d'importance dans l'évolution des courbes. Remarquons que, pour ce mode réaliste, l'écart pour une forte densité d'îlots, dans toutes les représentations, avec le mode FvdM est extrêmement faible!

Figure IV.4.1-1

Courbes caractéristiques pour un mode de croissance de type couche par couche avec différentes valeurs de LPMI dans les 3 représentations classiques : $I=f(t)$, $I_{ads}/I_{sub}=f(t)$, $I_{sub}=f(I_{ads})$ où t peut être le temps ou le nombre de couches.

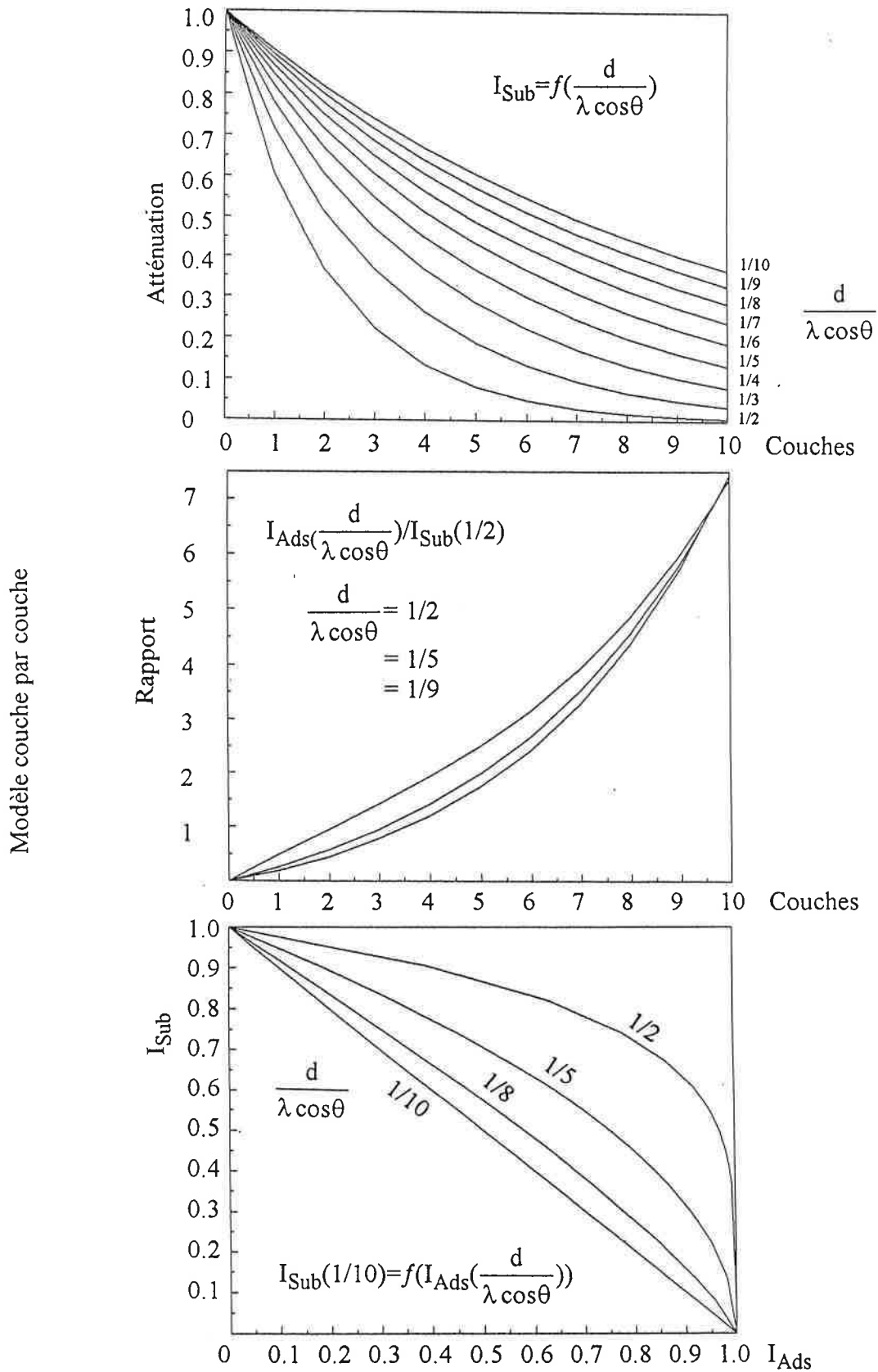
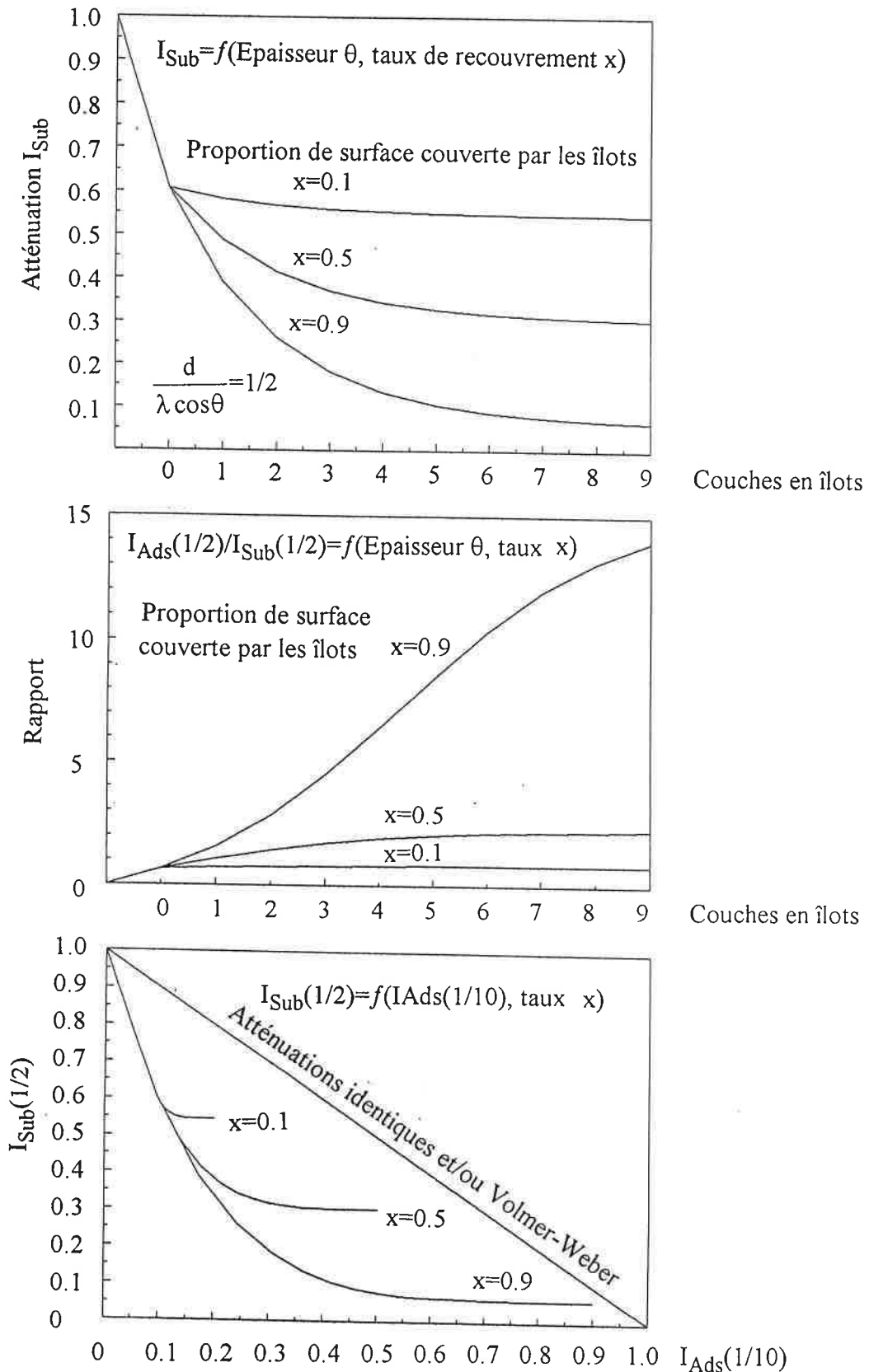


Figure IV.4.1-2

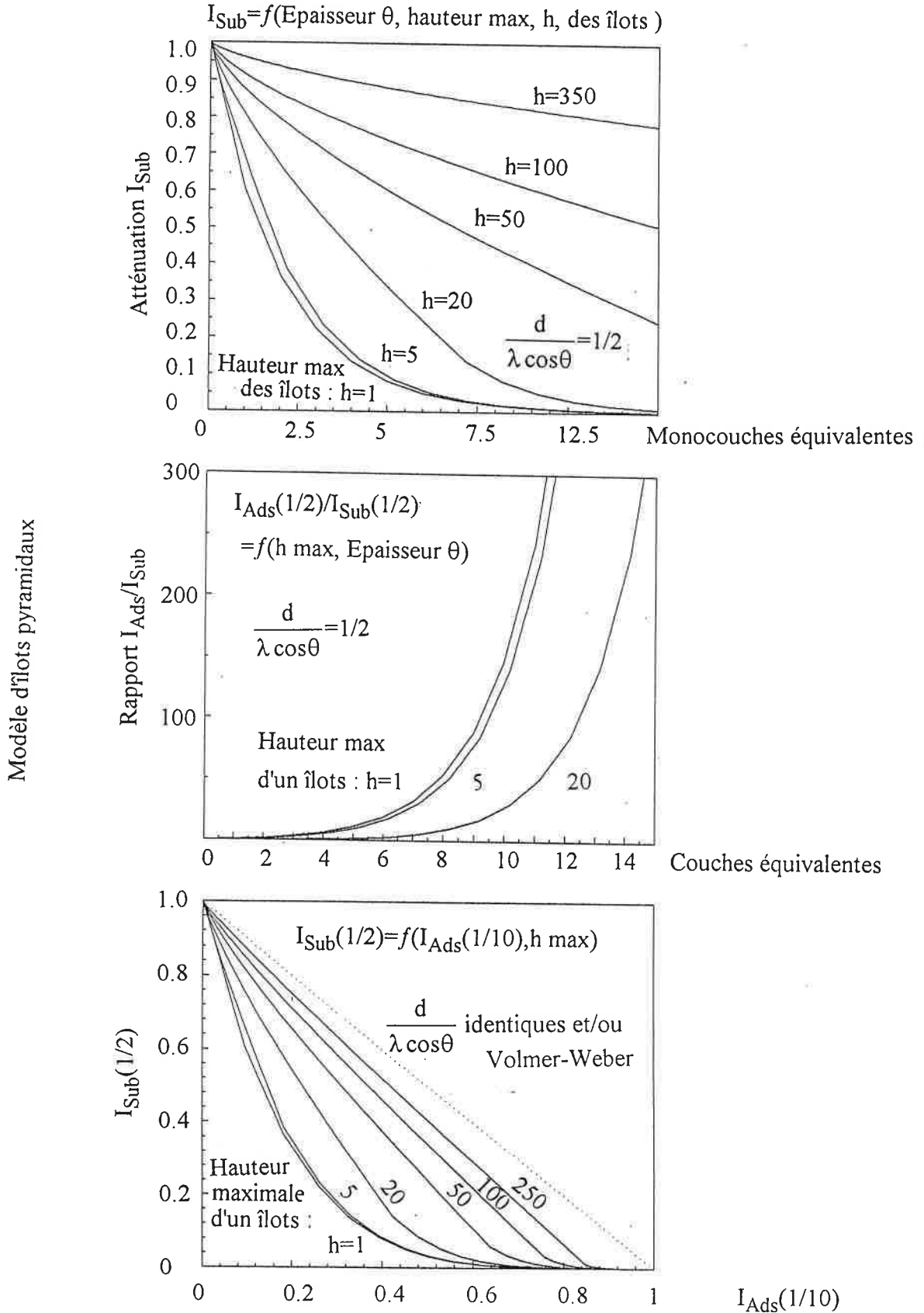
Courbes caractéristiques pour un mode de croissance Stranski-Krastanov pour différents taux de recouvrement dans les 3 représentations classiques : $I=f(t)$, $I_{ads}/I_{sub}=f(t)$, $I_{sub}=f(I_{ads})$ où t peut être le temps ou le nombre de couches.



Modèle Stranski-Krastanov : description classique

Figure IV.4.1-3

Courbes caractéristiques pour un mode de croissance en îlots pyramidaux pour différentes densités d'îlots dans les 3 représentations classiques : $I=f(t)$, $I_{ads}/I_{sub}=f(t)$, $I_{sub}=f(I_{ads})$ où t peut être le temps ou le nombre de couches.



Un tel comportement est beaucoup plus "acceptable" que la modélisation classique du mode SK. Cette fois-ci, le passage continu du mode FvdM au mode VW est parfaitement évident dans toutes les représentations. La distinction entre le mode FvdM et le mode SK apparaît ainsi plus facile qu'entre le mode FvdM et le mode que je propose pour une forte densité d'îlots. Une description plus correcte du mode SK peut être aussi établie à partir de là, en considérant une couche complète avant le démarrage du modèle en îlots pyramidaux.

A travers ces différents modèles et représentations, nous voyons bien que le problème à résoudre dépasse largement "la recherche de la première brisure!". L'entropie du problème augmente encore si nous remarquons que la valeur à saturation de l'intensité d'adsorbat n'est atteinte que pour le mode FvdM. Cette quantité est donc un paramètre à ajuster ; elle ne peut pas être déduite à partir d'un dépôt "épais", surtout si celui-ci ne représente que 20Å au maximum.

Dans une telle situation, mettre toutes les chances de son côté impose de considérer simultanément les trois représentations, en espérant que l'une va traduire le mode réel. La convergence sera meilleure si l'on travaille sur les raies Auger de basse énergie et de haute énergie. En effet, pour des LPMI différents, les représentations apportent des informations complémentaires.

Grâce aux moyens de la micro informatique actuelle, il est possible de considérer tout ce que je viens d'exposer simultanément :

- les modes de croissance
- les trois représentations
- une procédure d'ajustement

IV.4.2. LEED

Les paramètres dans le plan ont été déterminés à partir de photographies. Les distances sont évaluées à partir de toutes les taches pour toutes les énergies. En fait, les taches sont indexées pour chaque cliché puis un programme permet de mémoriser l'ensemble des données relatives à une situation donnée. Ensuite l'un des paramètres est calculé à partir des taches présentes selon une direction cristallographique [10] ; la projection des autres taches se base alors sur ce paramètre ; une procédure similaire est utilisée pour le deuxième. Les paramètres finalement déterminés résultent d'une moyenne pondérée entre les taches dans les directions cristallographiques et les taches en-dehors de celles-ci. L'incertitude est donnée par la dispersion ; la valeur de l'erreur ainsi déterminée a d'autant plus de sens que le nombre de taches est important. Par cette procédure, il est très facile de se rendre compte de la mauvaise indexation d'une tache (erreur trop grande). De plus, elle atténue les éventuelles irrégularités de l'écran par rapport à des sphères parfaites.

D'autre part, je présenterai un certain nombre de simulations de clichés LEED. Ces simulations sont calculées à partir des structures réelles supposées et ceci dans une approche strictement géométrique. Par convention, les cercles pleins sont relatifs aux taches du substrat (1x1) et les cercles vides aux surstructures.

Les paramètres hors du plan sont déterminés par les courbes LEED I-V de la tache spéculaire. Nous ne pouvons qu'interpréter la position en énergie des pics et non leur forme car de faibles écarts en angle polaire entraînent de fortes variations d'intensité relative. Un tel traitement n'est possible que par un calcul complet. La détermination du paramètre d_z hors du plan est relativement aisée :

Pour un gaz d'électrons libres, dans un potentiel U_0 , l'énergie s'écrit : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0$. Or la condition de diffraction de Bragg s'exprime par $2d \sin \theta = n\lambda$. En éliminant λ entre ces deux équations, l'énergie prend une forme linéaire en fonction de l'ordre de diffraction n : $E = a \cdot n^2 + U_0$. Une fois les différents ordres déterminés dans le spectre LEED I-V, il suffit de procéder à une régression linéaire pour obtenir la pente a . Si la courbe $E = f(n^2)$ n'est pas une droite, il y a erreur dans l'indexation des ordres de diffraction. L'angle de décentrage α est obtenu par l'intermédiaire d'une photo de la position de la tache spéculaire qui, par définition, reste fixe. Finalement la distance interplan est donnée par :

$$d_z = \sqrt{\frac{\hbar^2}{8ma \cos^2 \alpha}} \cdot \frac{1}{e}$$

IV.4.3. Photoémission UPS-XPS

Au vu de la discussion que j'ai faite de la photoémission au chapitre III, la forme générale des spectres de photoémission est constituée par la convolution de 3 formes simples après soustraction d'un fond continu itératif de type Shirley : deux courbes gaussiennes et une lorentzienne asymétrique.

$$F(E)=G(\gamma,E)*G'*L(\alpha,\Gamma,E)$$

où $G(\gamma,E)$ est une fonction gaussienne de largeur γ représentant les interactions électrons-phonons.

G' est due à l'élargissement expérimental, c'est une constante fixée par l'expérience.

$L(\alpha,\Gamma,E)$ est une lorentzienne d'asymétrie α et de largeur Γ .

Cette approximation (pour des métaux de transition), proposée d'abord par Doniac et Šunjić, a été reprise depuis dans de nombreux ouvrages[7]. Cette forme générale restitue bien l'allure des pics de photoémission.

J'ai procédé à des décompositions de type Doniac-Sunjić avec un fond Shirley. Les caractéristiques et positions des pics de volume ont été obtenues à partir du dépôt le plus épais. La position en énergie des raies d'interface résulte alors simplement de la déconvolution de situations intermédiaires en utilisant un programme de convolution basé sur une convergence de type SIMPLEX. Ce type d'approche est intéressant par le gain de temps d'ajustement qu'elle représente ; il faut cependant procéder avec méthode. En particulier, il faut veiller à ne pas ajuster simultanément des paramètres non indépendants car la convergence est toujours assurée quels que soient le spectre et les conditions initiales. La figure IV4.4-1 illustre bien l'interdépendance de E et de α . En principe, j'ai toujours procédé en quatre étapes :

- Ajustement de l'énergie seule avec des valeurs de α , γ et Γ tirées de la littérature.
- Ajustement de α seul
- Ajustement de l'ensemble sauf E et α .
- Ajustement de l'ensemble.

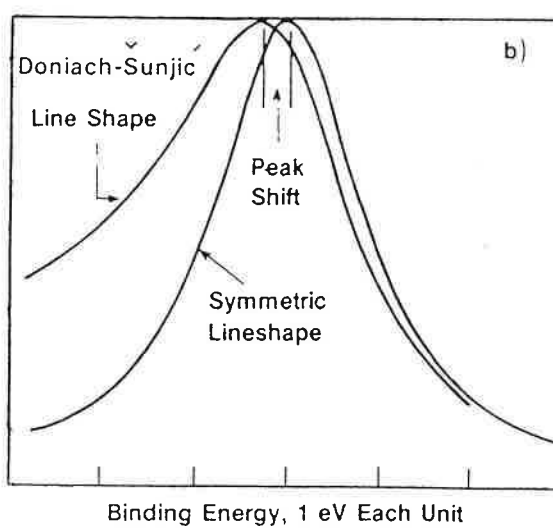
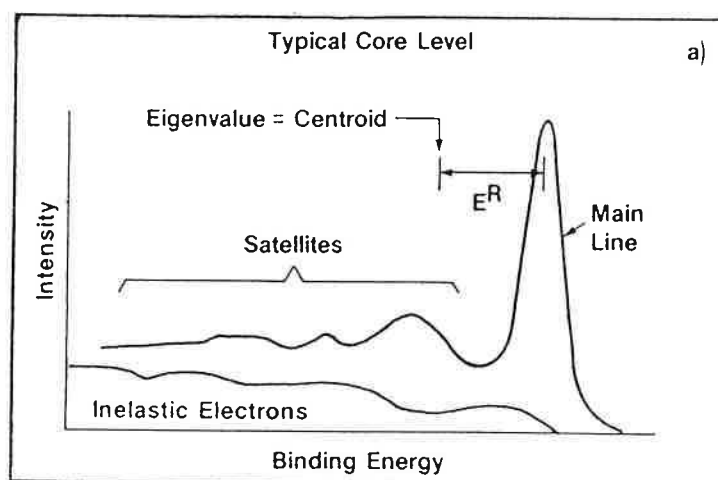
Cependant si, dans la dernière étape, pour des bornes de recherche resserrées, une des bornes est atteinte, il faut recommencer au début.

Pour les raies de Pt4f, les valeurs sont typiquement $\alpha=0.15$, $\Gamma=0.5$ à 0.6eV . Dans le cas de l'alliage, ces deux valeurs chutent d'environ 25%. Les intensités relatives entre les pics peuvent être déduites des tables de Scofield[8].

Figure IV.4.4-1

Forme des raies de coeur en photoémission

- (a) Spectre typique avec les satellites et le fond continu
 (b) Différence entre un spectre symétrique et la lorentzienne asymétrique.
 Noter le déplacement du sommet du pic avec l'asymétrie.



Pour les décompositions de type XPS, la fonction source avec les valeurs relatives des intensités des satellites est intégrée au calcul du spectre.

Dans le cas particulier de l'UPS, les spectres ont été recalés par rapport au niveau de Fermi. La détermination de celui-ci sur le cobalt ou ses composés est assez délicate. La densité d'états des Co3d est en effet très grande au niveau de Fermi. Ce dernier a donc été enregistré sur une plage restreinte avec un pas de 0.01eV. La comparaison de la dérivée de ce spectre et du spectre lui même permet de déterminer la dernière structure présente dans le spectre. Celle-ci a été prise comme référence pour recaler les spectres.

Références du chapitre IV

- [1] P.Staib et U.Dinklage, *J.Phys. E: Sci. Instr.* **10**, 914 (1977)
- [2] P.Humbert, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Louis Pasteur Strasbourg (1987)
- [3] C.Guillot, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VI, (1985)
- [4] Gmelins, "*Handbuch der anorganischen Chemie*", 8 Auflage-Kobalt, Teil A (1961) p.58, Verlag Chemie GMBH Weinheim/Bergstrasse.
- [5] H.Papp, *Surf. Sci.* **149**, p.460 (1985) ; **129**, p.205 (1983) ; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86**, p.562 (1982)
J.J.C.Geerlings, M.C.Zonneville et C.P.M.Groot, *Surf. Sci.* **241**, p.302 (1991)
M.Lindroos, C.J.Barnes, P.Hu et D.A.King, *Chem. Phys. Lett.* **173**, p.92 (1990)
- [6] F.Scheurer, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1992)
- [7] M.Cardona et L.Ley, Photoemission in solids, *Topics in Appl. Phys.***26** (1978).
- [8] J.H.Scofield, *Journal of Elec. Spectr. and Related Phenomena* **8**, p.129 (1976)

XXXXXXXXXX

Chapitre V

Choix de l'approche expérimentale

XXXXXXXXXX

Le propos de ce court chapitre est d'introduire la présentation des résultats (Chapitre VI) en essayant de clarifier les objectifs et le déroulement des expériences.

Le but de ce travail est l'étude de la croissance du platine sur le cobalt en relation avec les études menées sur les multicouches et un travail antérieur du laboratoire sur l'interface Co/Pt(100). Nous avons donc choisi de commencer l'étude sur la face particulière $(10\bar{1}0)$ du cobalt et de la prolonger en modifiant différents paramètres tels que la température de croissance et la densité de la face de substrat. Les données comme la discussion sur la face Co($10\bar{1}0$) seront par conséquent traitées plus en détail.

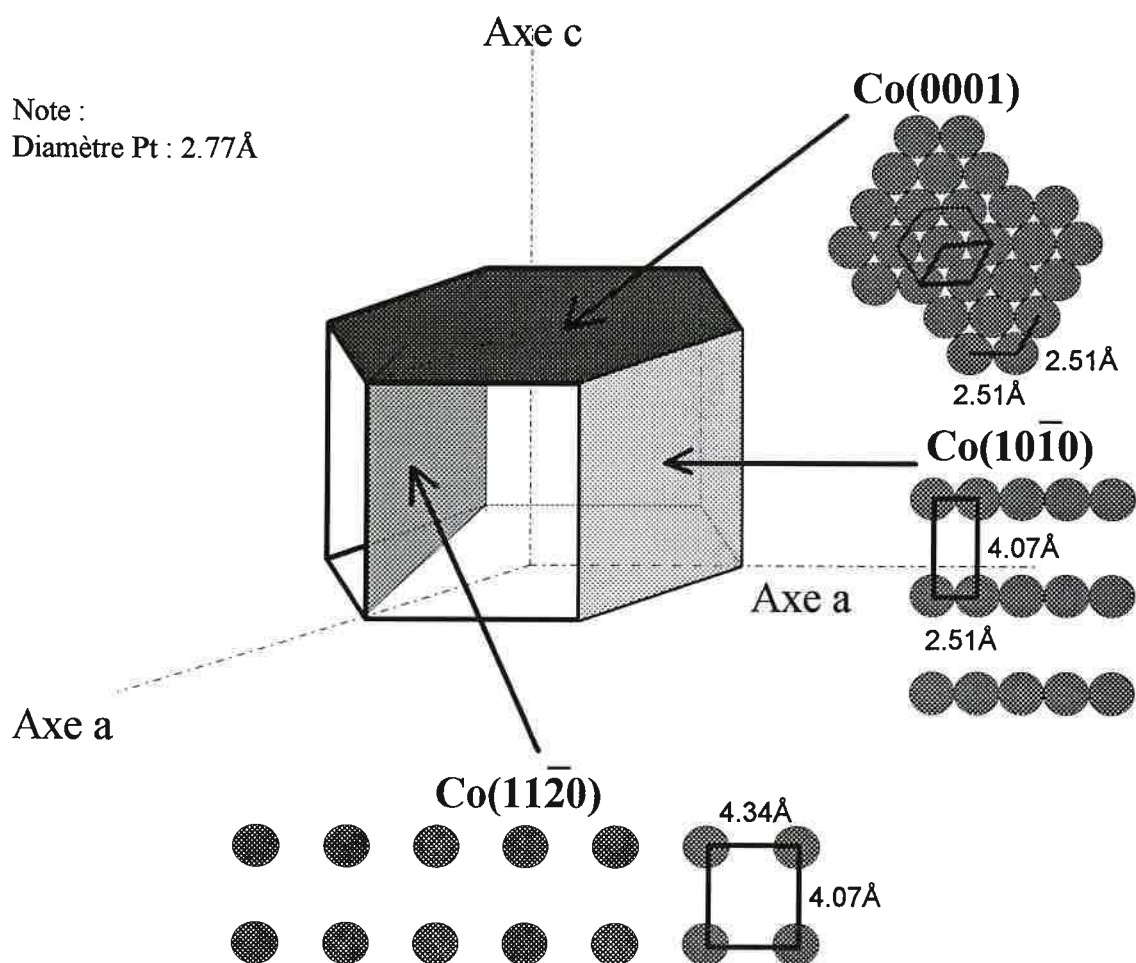
La face $(10\bar{1}0)$ présente un avantage particulier : elle possède les deux périodicités principales du monocristal. Par rapport au platine l'une est trop petite et l'autre trop grande. Les deux autres faces sont plus symétriques dans la mesure où elles adoptent l'un ou l'autre des paramètres de la face $(10\bar{1}0)$. La face (0001) présente seulement le petit paramètre alors que la face $(11\bar{2}0)$ présente deux grands paramètres. Au terme de cette étude nous pourrons plus aisément comparer nos résultats à ceux obtenus selon différentes directions pour les multicouches et/ou les superréseaux.

La figure V-1 présente les trois orientations.

Le magnétisme du platine à l'interface ne sera traité que *via* l'évolution de la forme des raies Auger basses énergie du platine. En effet, la majorité des expériences de mesures macroscopiques du magnétisme sont interdites par le ferromagnétisme du substrat. Seules des approches chimiquement sélectives peuvent traduire le magnétisme induit sur le platine (Dichroïsme magnétique, photoémission résolue en spin...), études envisagées dans une étape ultérieure.

Figure V-1

Les trois orientations considérées



Par ailleurs, le chapitre VI ne respecte pas la chronologie des expériences. J'ai préféré regrouper les expériences sous trois thèmes principaux à l'intérieur desquels les études sont traitées face par face :

-Croissance

-Recuits

-Sandwiches

Ce choix de présentation est un peu formel sachant que dans chaque situation les conclusions en terme de croissance notamment reposent sur la compréhension de l'ensemble des résultats. Il est clair, par ailleurs, que le cheminement expérimental a pu être plus tortueux, le résultat obtenu sur une orientation du substrat suggérant de reprendre une étude particulière sur une autre face.

Les calculs, parfois originaux, ayant servi à corréler expériences et modèles sont présentés dans les chapitres plus généraux (III et IV) et ne seront plus rappelés.

Pour clarifier la lecture du chapitre VI, je rappelle ci-dessous, les expériences de dépôts de platine réalisées sur chaque face et les méthodes employées :

1.Face Co($10\bar{1}0$)

- Etude de la croissance à température ambiante (LEED/AES/XPS/UPS)*
- Etude de la croissance pour un substrat maintenu à 300°C (LEED/AES)*
- Etude des recuits de dépôts réalisés à température ambiante (LEED/AES/XPS/UPS)*
- Etude de sandwiches (LEED/AES/XPS)*

2.Face Co(0001)

- Etude de la croissance à température ambiante (LEED/AES)*
- Etude des recuits de dépôts réalisés à température ambiante (LEED/AES)*
- Etude de sandwiches (LEED/AES)*

3.Face Co($11\bar{2}0$)

- Etude de la croissance à température ambiante (LEED/AES)*
- Etude des recuits de dépôts réalisés à température ambiante (LEED/AES)*

සමස්ත ප්‍රතිඵල

Chapitre VI

Résultats expérimentaux

පර්යේෂණ ප්‍රතිඵල

Première Partie

Croissance du platine sur du cobalt hcp monocristallin

VI.1.1. Croissance du Pt sur le Co($10\bar{1}0$) à température ambiante

VI.1.2. Croissance du Pt sur le Co($10\bar{1}0$) à 300°C

VI.1.3. Croissance du Pt sur le Co(0001) à température ambiante

VI.1.4. Croissance du Pt sur le Co($11\bar{2}0$) à température ambiante

VI.1.5. Synthèse

VI.1. Croissance du Pt sur du cobalt monocristallin

VI.1.1. Croissance du Pt sur le Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante

Je présente dans ce paragraphe de façon détaillée l'étude de la croissance Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0). Je n'expliciterais pas, pour les autres croissances, toutes les étapes de la démarche respectée.

VI.1.1.1. Analyse Auger

VI.1.1.1.1. Cinétique de croissance

L'évolution du spectre Auger basse énergie en fonction de l'épaisseur déposée est donnée dans la figure VI.1.1-1. Nous avons choisi de travailler avec une faible résolution (4eV) pour obtenir des temps d'acquisitions par spectre très petits. Il est alors raisonnable de mesurer les intensités des pics Auger basse énergie par rapport à un point stable du fond continu (100eV) (Cf. Protocole expérimental).

La figure VI.1.1-2 montre l'augmentation du pic Pt_{N₆₇VV} et la diminution progressive de Co_{MVV} en fonction du temps d'évaporation. Pour comparer cette évolution avec celle d'un mode couche par couche, il faut connaître l'épaisseur de la monocouche. Pour cela il faut considérer l'évolution structurale du dépôt par DEL. Comme je vais l'explicitier en détail au paragraphe VI.1.1.3 les diagrammes de diffraction restent bien contrastés et de type (1x1) jusqu'à environ 2ML. Une approche couramment admise consiste alors à déterminer l'épaisseur de la monocouche telle que la densité volumique du platine équivale à celle du platine fcc massif. Donc $(a_{\text{Pt fcc}})^3 = d_{\text{1ML}} a_{\text{Co}} c_{\text{Co}}$. A partir de ce calcul d_{1ML} vaut 1.48Å.

Les courbes continues dans la figure VI.1.1-2 sont le meilleur accord avec un mode couche par couche avec $\lambda_{\text{CoMVV}} = 3,0 \pm 0,5 \text{Å}$, $\lambda_{\text{CoLVV}} = 7,5 \pm 0,5 \text{Å}$ et $\lambda_{\text{PtNVV}} = 4,0 \pm 0,5 \text{Å}$. Une discussion sur ces valeurs est donnée en VI.1.5. Nous constatons que l'accord général est bon. Le temps équivalent pour 1ML est de 19,5 minutes. Les brisures ne sont pas très nettes. Ce fait est probablement imputable aux diverses réorganisations structurales du dépôt pendant la croissance ou tout simplement au démarrage des couches successives avant que les précédentes ne soient complètes.

Le flux déduit d'une telle cinétique est en accord avec des mesures comparatives effectuées avec une microbalance à quartz. Cette façon de procéder, c'est à dire la confirmation *a posteriori*, nous a été imposée par l'absence de système étalon pour lequel la croissance du platine est connue comme parfaitement couche par couche.

Figure VI.1.1-1

Evolution de la forme des spectres Auger de basse énergie lors de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$) à température ambiante pour une résolution de 4eV.

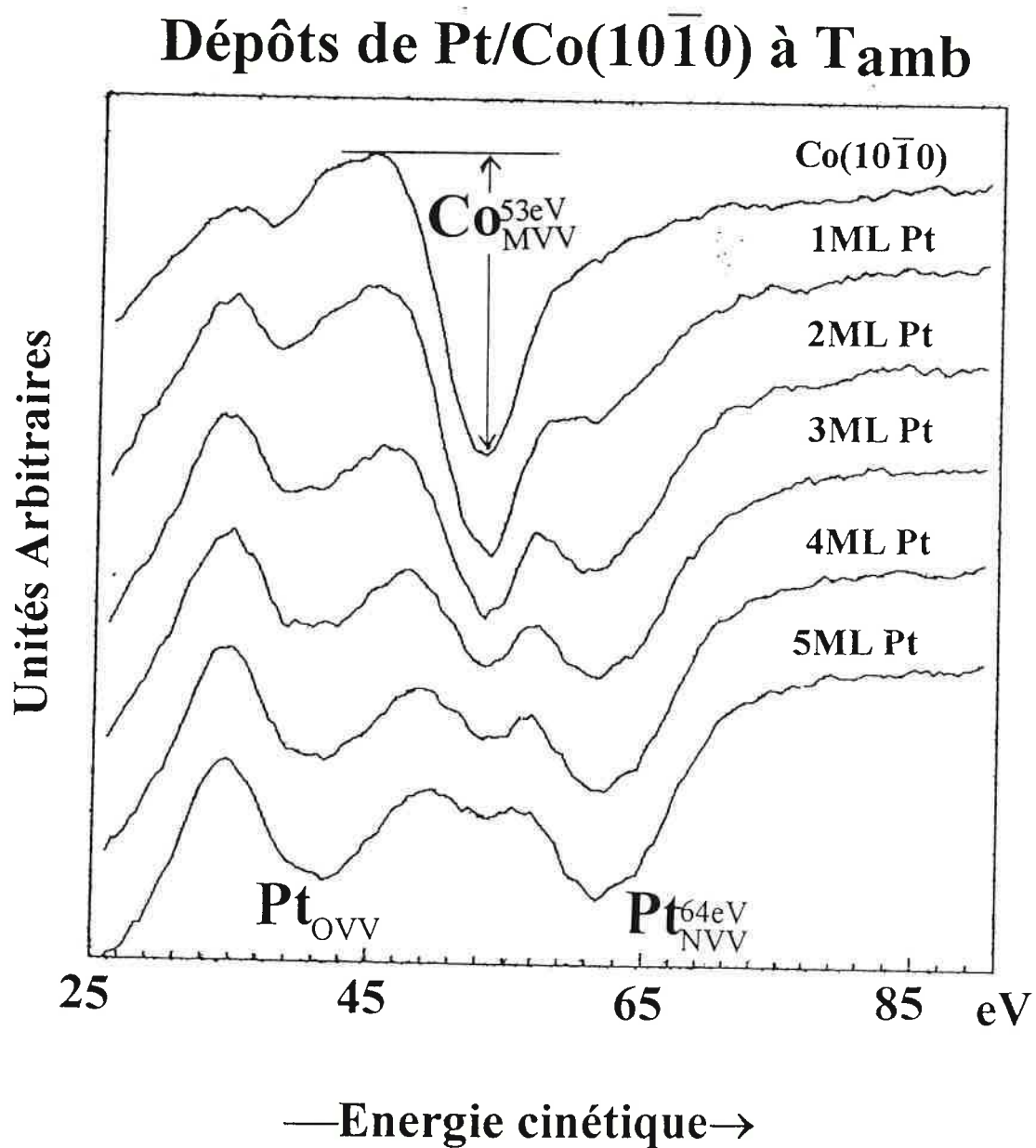


Figure VI.1.1-2

Cinétique de croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante
en représentation $I=f(t)$.

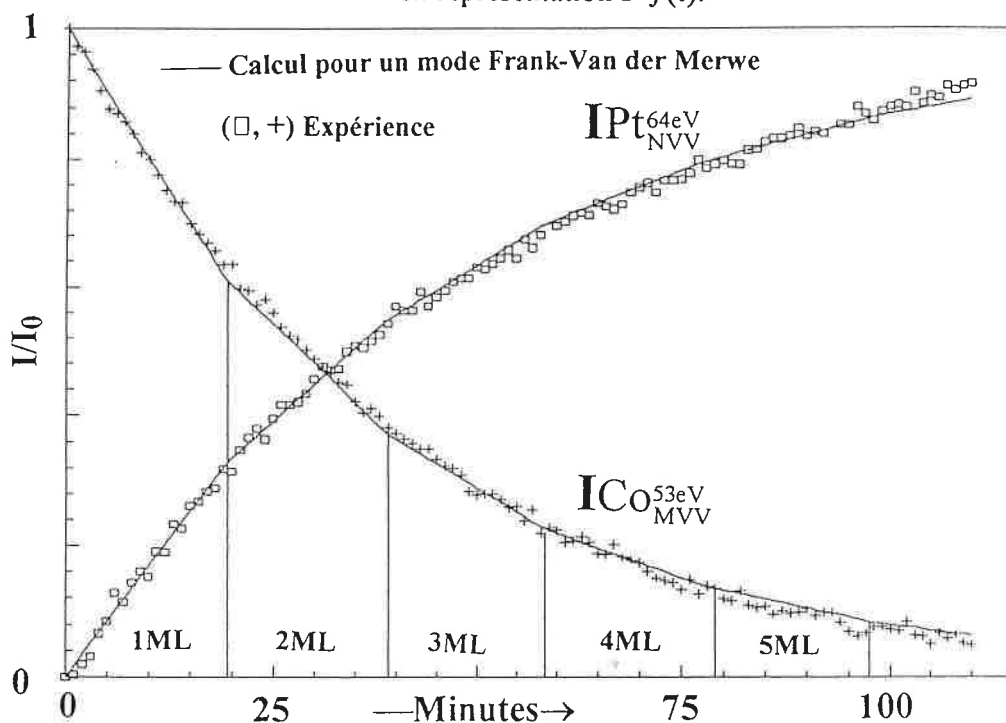
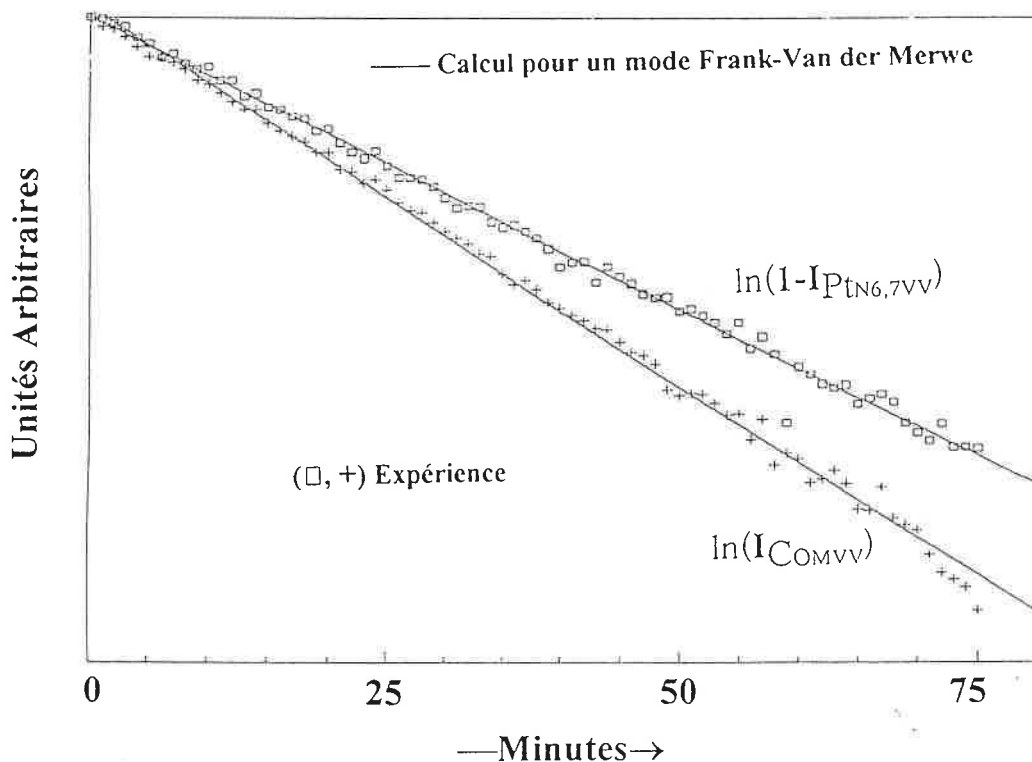


Figure VI.1.1-3

Cinétique de croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante
en représentation logarithmique.

Cinétique de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à T_{amb}



La figure VI.1.1-3 représente les logarithmes des intensités en fonction du temps d'évaporation. Nous constatons que ce logarithme est linéaire. Cette représentation n'apporte pas de nouvelles informations ici mais nous sera précieuse pour l'interprétation de la croissance à 300°C à titre de comparaison.

A ce stade une conclusion sur le mode de croissance serait hâtive. Je vais considérer les autres modes de représentation pour mieux distinguer entre les différents modes de croissance. Notons cependant que l'interprétation à partir d'autres modes de représentation n'est possible que si l'erreur statistique par point est faible et si l'on dispose d'un grand nombre de points expérimentaux.

La figure VI.1.1-4 représente la variation de l'intensité de CoM_{VV} en fonction de celle du PtN_{VV}. Dans cette représentation nous ne sommes plus tributaires des variations de flux d'évaporation. La courbe continue représente le mode couche par couche calculé avec les mêmes paramètres que pour les deux figures précédentes. La droite en pointillés correspond à un mode Volmer-Weber. La différence des LPMI (libre parcours moyen inélastique) de ces pics de basse énergie n'est que de 1 Å. L'écart entre les différents modes est par conséquent faible mais l'accord avec le mode couche par couche reste significativement bon.

Dans la figure VI.1.1-5, je représente le rapport I_{Pt}/I_{Co} en fonction du temps d'évaporation. Les résultats sont ainsi indépendants des variations de flux électronique du canon à électrons. La courbe continue correspond à la croissance couche par couche et l'accord avec l'expérience est très bon. La dispersion croissante des points est simplement liée à l'augmentation de l'incertitude sur la valeur de I_{Co} avec le temps d'évaporation.

Une dernière représentation est intéressante à analyser. Sur la figure VI.1.1-6, j'ai porté le rapport $R = I_{ads}/I_{sub}$ en fonction de I_{sub} . Cette représentation est particulièrement pertinente pour confirmer que la croissance est couche par couche, à condition de pouvoir traduire en nombre de couches déposées les atténuations de I_{sub} . Si les points ont été mesurés à Δt constant, le nombre de points, pour chaque monocouche déposée, doit être constant. Ceci est vérifié dans notre expérience. Si, pour un même système, par modification des conditions de croissance, on s'écarte d'un mode couche par couche, le nombre de points, pour chaque monocouche déposée, augmentera. Cette représentation sera intéressante à considérer dans le cas de la croissance à 300°C.

Les mêmes cinétiques peuvent être suivies avec une résolution meilleure (<1.5eV), en particulier pour étudier les formes de raies de basse énergie. Dans ce cas, le nombre de points

Figure VI.1.1-4

Cinétique de croissance de Pt/Co($10\bar{1}0$) à température ambiante
en représentation $I_{\text{Sub}} = f(I_{\text{Ads}})$.

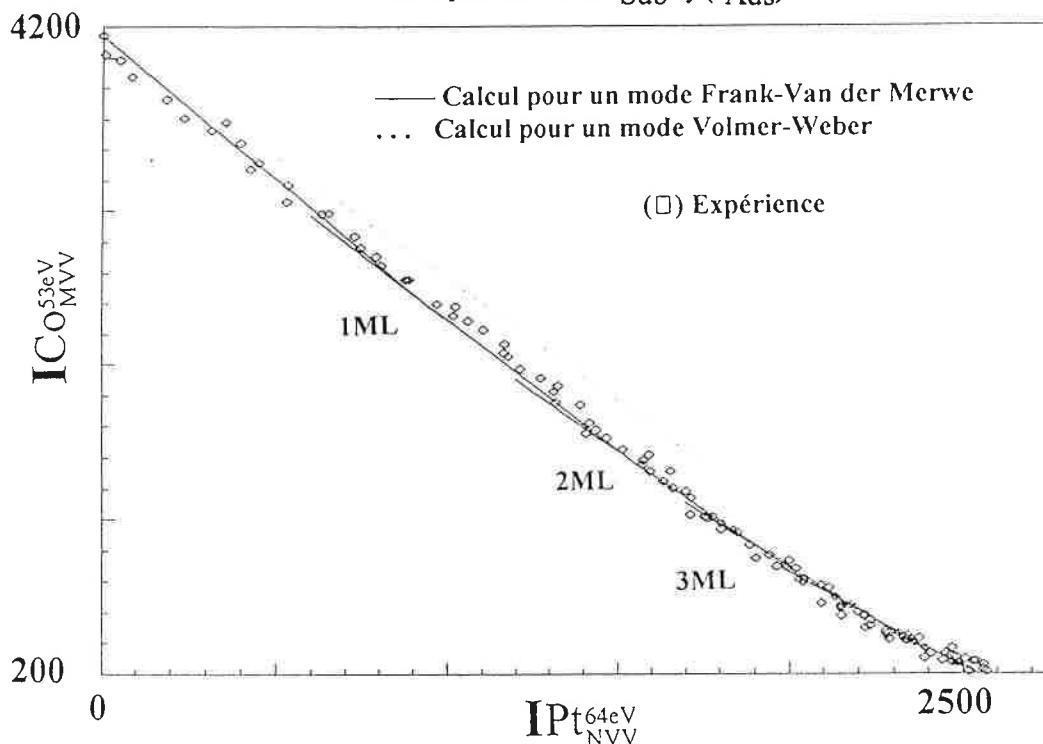


Figure VI.1.1-5

Cinétique de croissance de Pt/Co($10\bar{1}0$) à température ambiante
en représentation $I_{\text{Ads}}/I_{\text{Sub}} = f(t)$.

Cinétique de Pt/Co($10\bar{1}0$) à Tamb

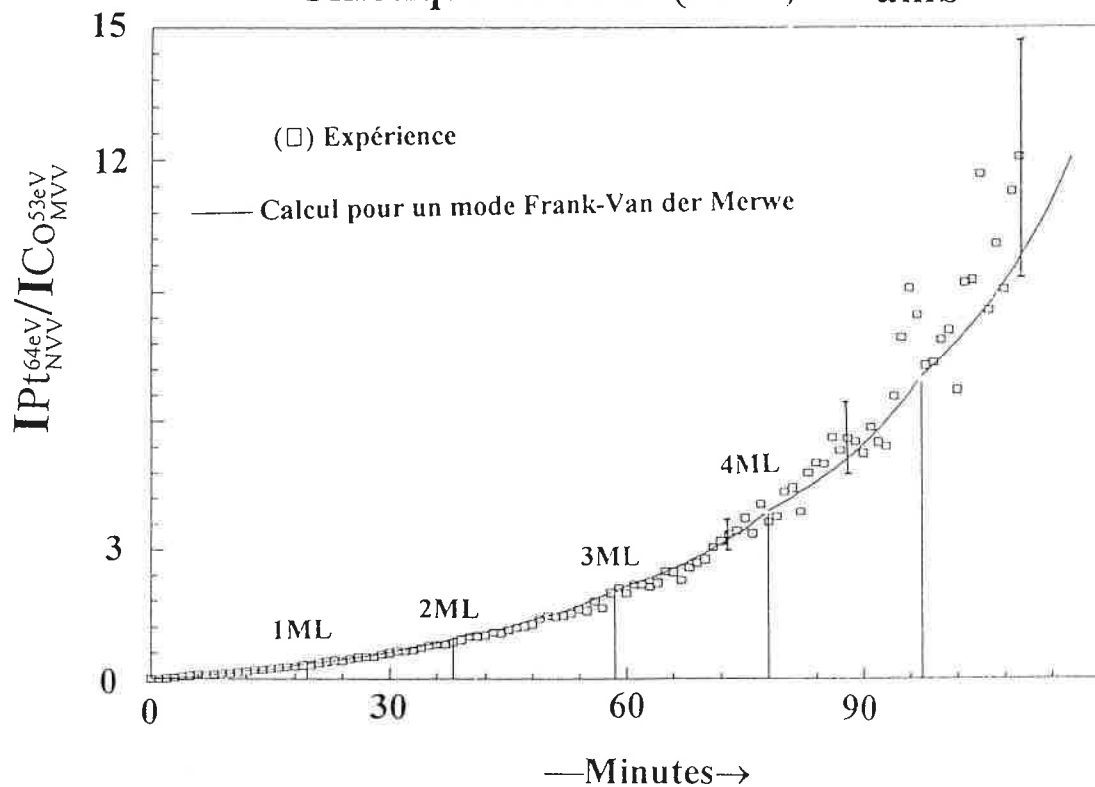
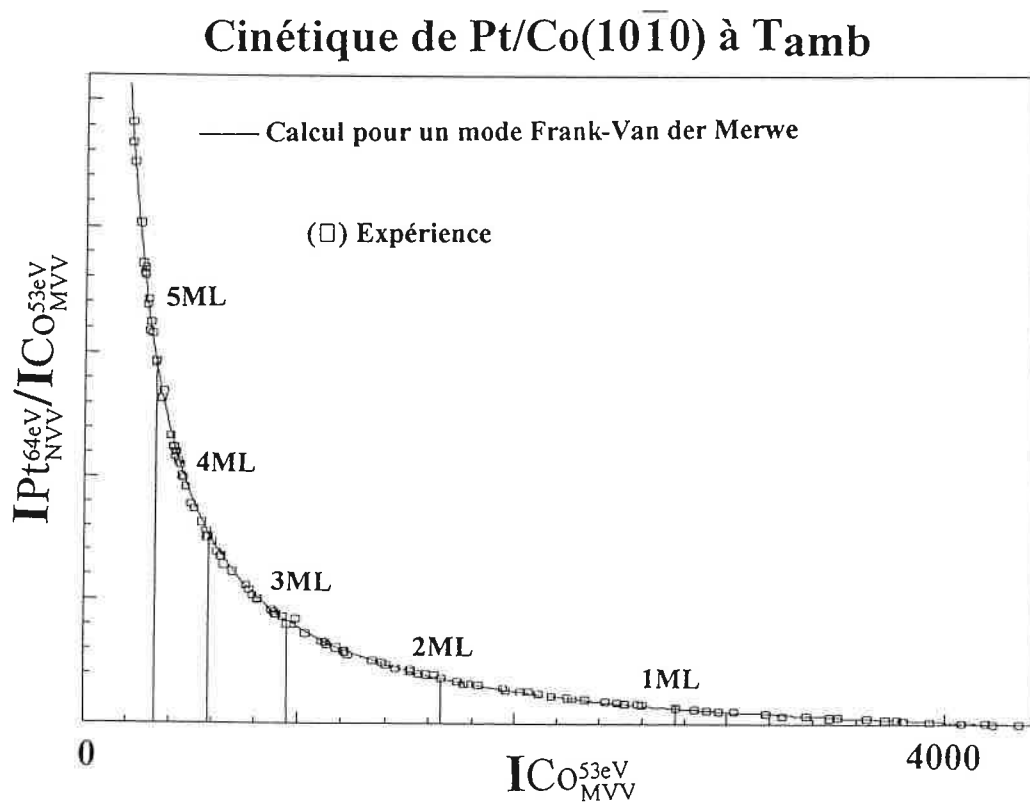


Figure VI.1.1-6

Cinétique de croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante en représentation $I_{\text{Ads}}/I_{\text{Sub}}=f(I_{\text{Sub}})$.



expérimentaux est plus faible. Par ailleurs, une telle approche nécessite un traitement des spectres pour la mesure des intensités (figure VI.1.1.-7). La question posée est alors celle de la validité des résultats sur la croissance. La figure VI.1.1-8 regroupe l'ensemble des représentations pour cette résolution de 1.5eV. La même interprétation en découle.

Le choix d'une mauvaise résolution optimise la possibilité d'obtenir une bonne statistique pour les cinétiques de croissance mais ne permet pas une analyse correcte de la forme des raies Auger. Cependant, moyennant un traitement mathématique des spectres, il est possible d'obtenir de bons résultats à partir d'une meilleure résolution. Dans la suite, j'ai donc choisi de travailler avec une bonne résolution pour toutes les études de croissance en AES. Les courbes VI.1.1-7 et VI.1.1-8 seront alors directement comparables aux cinétiques obtenues dans les autres situations.

VI.1.1.1.2 Forme des raies Auger

Malgré des résolutions inférieures à 1eV sur les spectres de Co_{LVV} aucune modification de forme ou de position n'a pu être mise en évidence sur ces pics Auger.

En revanche, des informations intéressantes peuvent être tirées de l'analyse des raies de basse énergie du platine. La figure VI.1.1-9 donne les intensités normalisées de Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} obtenues après soustraction du fond. Nous constatons que la concavité des deux courbes n'est pas identique. Le rapport $\text{IPt}_{\text{N7VV}}/\text{IPt}_{\text{N6VV}}$ montre un maximum pour une épaisseur d'une couche. Un tel maximum s'interprète par la présence d'un moment induit sur les atomes de platine de l'interface uniquement (Cf Chapitre III-1). Le maximum à 0.25ML n'est pas reproductible, et est fonction de la face ; il ne semble donc pas être significatif.

Un effet identique sera mis en évidence pour la croissance Pt/Co(0001) sur des spectres qui ne nécessitent aucun traitement pour le fond continu. Je discuterai plus complètement cet effet au paragraphe VI.1.3.

A partir de ces résultats il est possible de conclure à un mode de croissance extrêmement proche d'un mode couche par couche dans les limites de l'analyse Auger. Le bon accord entre les profils calculés et les cinétiques expérimentales n'exclut pas a priori la présence d'une interdiffusion limitée à l'interface. Analysons les résultats fournis par l'XPS.

Figure VI.1.1-7

Evolution de la forme des spectres Auger de basse énergie lors de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$) à température ambiante pour une résolution de 1.5eV.

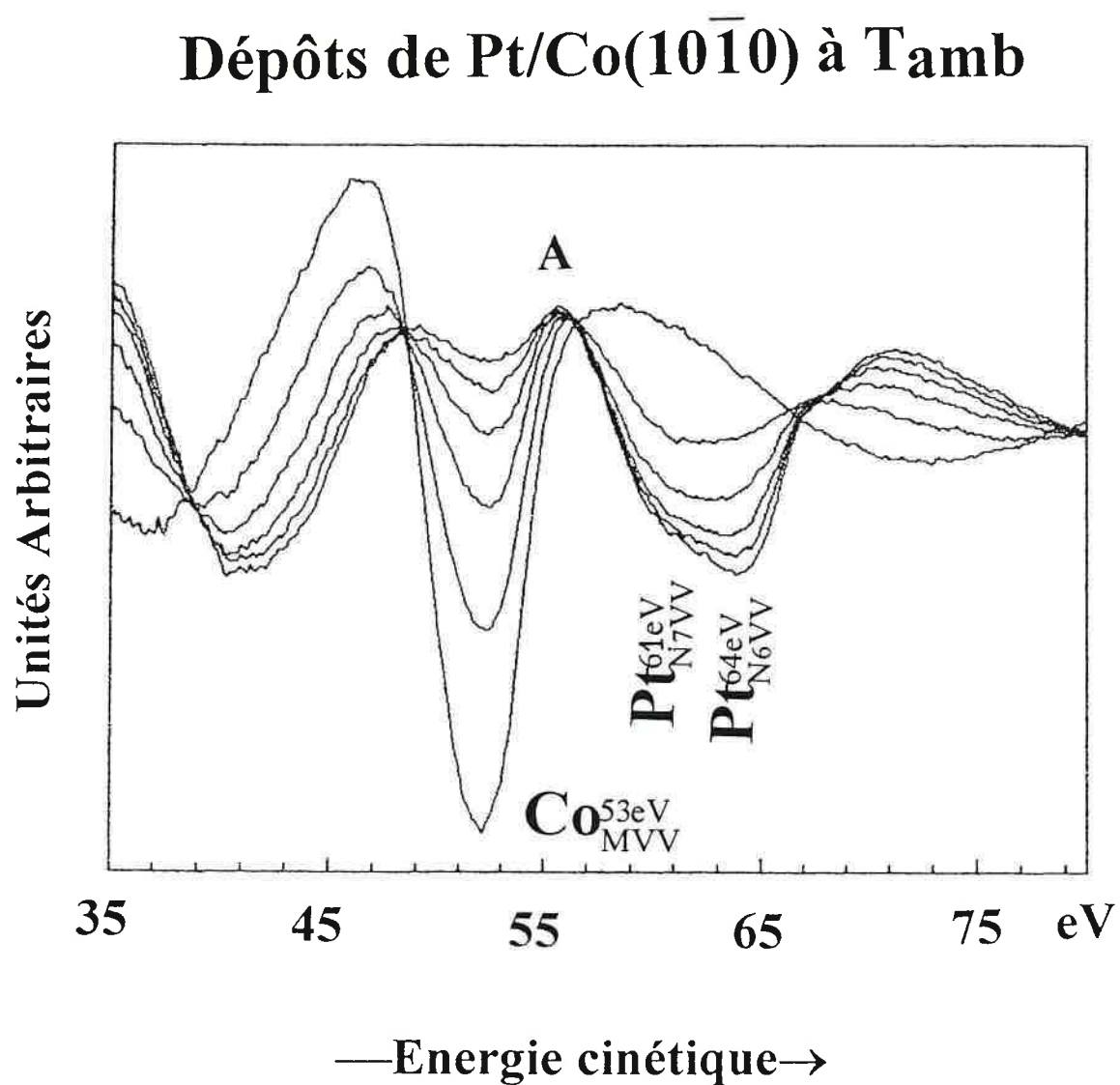


Figure VI.1.1-8

Les trois représentations de la cinétique de croissance du Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante pour une résolution de 1.5eV.

- A: $I = f(t)$
 B: $I_{\text{Ads}}/I_{\text{Sub}} = f(t)$
 C: $I_{\text{Sub}} = f(I_{\text{Ads}})$

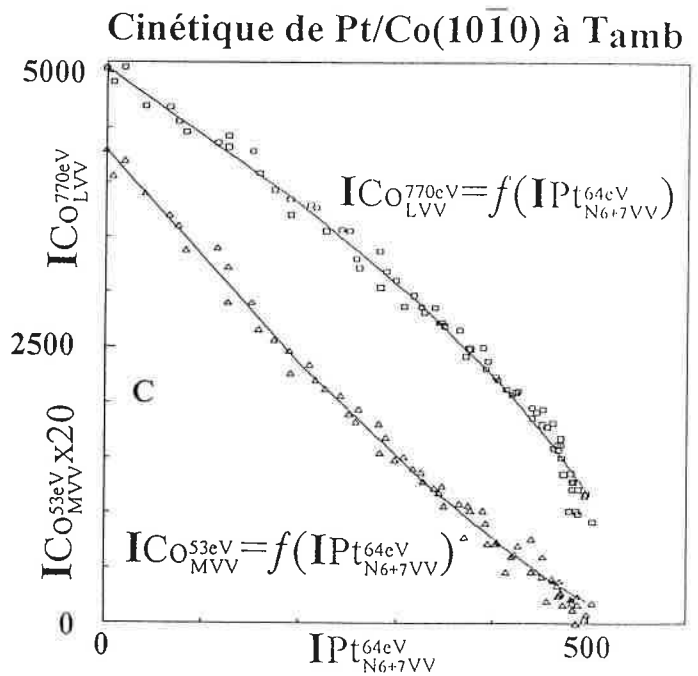
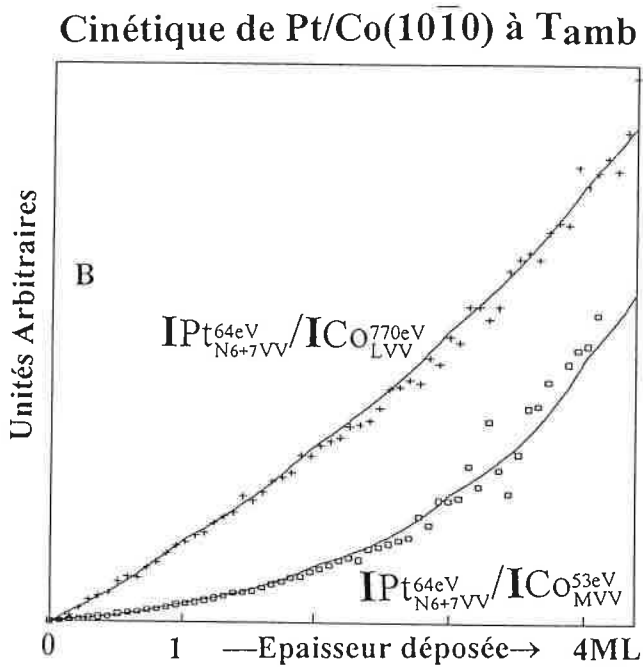
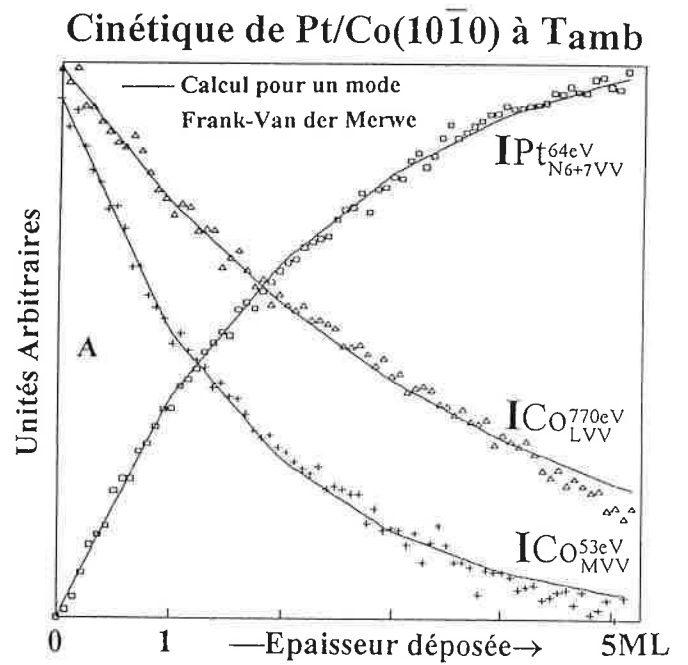
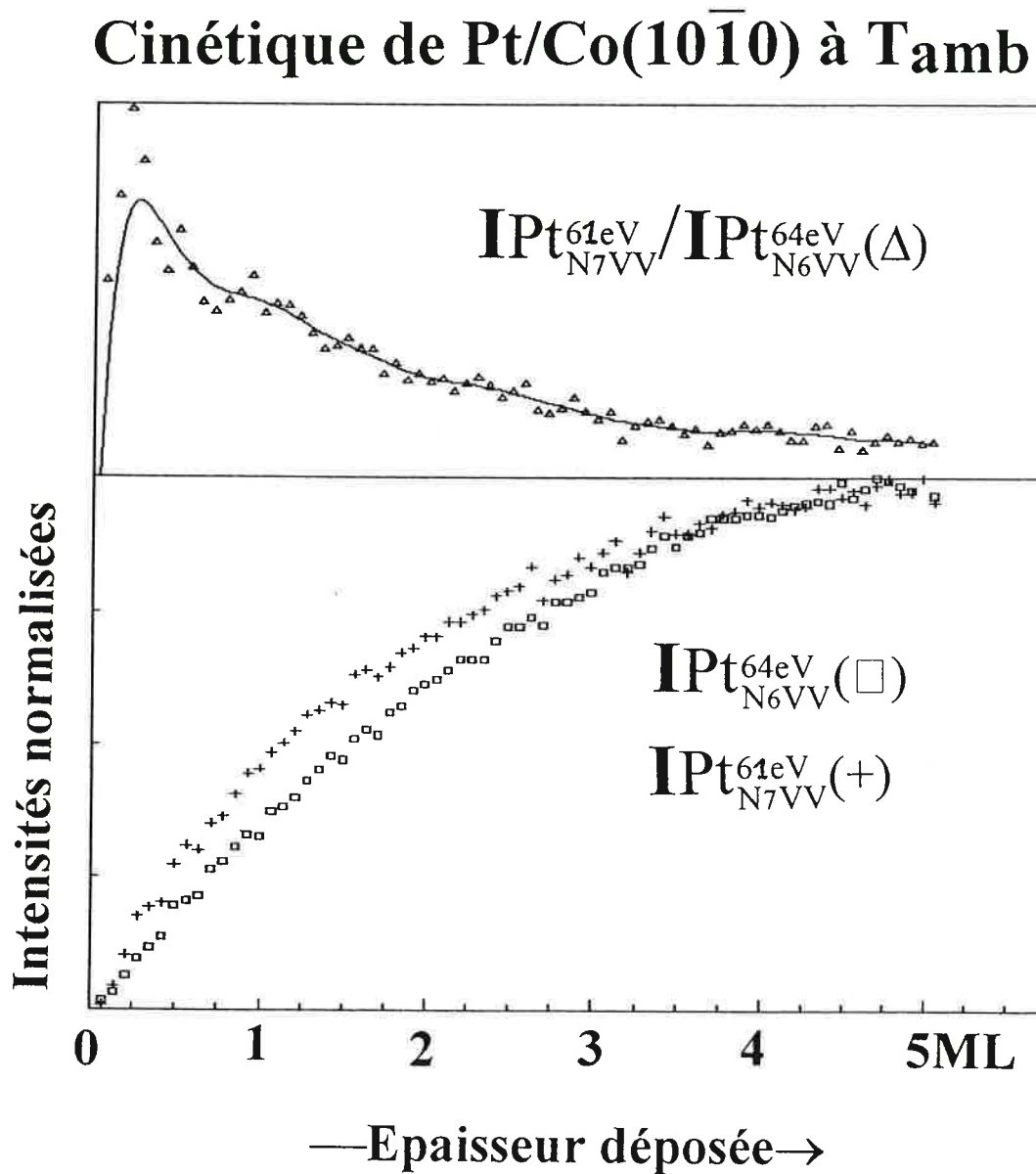


Figure VI.1.1-9

Evolution relative des pics $\text{Pt}_{\text{N}6\text{VV}}$ et $\text{Pt}_{\text{N}7\text{VV}}$ en fonction de l'épaisseur déposée



VI.1.1.2. Analyse par photoémission

VI.1.1.2.1. Photoémission de niveaux de coeur par XPS

L'XPS ne se prête pas à une analyse dynamique. L'interprétation des spectres repose essentiellement sur la forme des raies. J'ai procédé, dans ce cas, à l'analyse de dépôts fractionnés.

♦ Raies Co3s

Quoique les raies Co3s contiennent explicitement, *via* leur splitting d'échange, une information magnétique (Cf. III.1.3), elles ne peuvent pas être exploitées convenablement dans le système cobalt-platine. En effet la déconvolution repose sur une composition en contributions fixes mais les pics de Pt4f perturbent le fond continu jusqu'à au moins 50eV d'énergie cinétique inférieure, par des contributions de type plasmons (Cf. III.1.3). Une décomposition tenant compte à la fois des raies Pt4f et Co3s s'avère tout à fait impossible car, même pour des dépôts faibles, l'intensité des raies Pt4f devient rapidement supérieure de 2 ordres de grandeur à celle des raies Co3s. Il n'a pas été possible de faire de façon convaincante la part des choses entre la contribution du fond induite par le platine et l'évolution réelle des raies de Co3s. Je ne discuterai donc pas plus avant la forme et l'évolution de ces pics.

♦ Raies Co3p

Les raies Co3p^{1/2} et Co3p^{3/2} présentent également un très intéressant splitting de type spin orbite d'environ 1,1eV sur le cobalt monocristallin. Mais ces pics sont très vite complètement cachés par les satellites (dus à la caractéristique polychromatique de la source AlK α) des raies Pt4f. Leur comportement perd tout sens pour des dépôts de plus de 2 monocouches. Il n'est plus alors raisonnable de chercher à donner une interprétation quantitative de ces pics. De même que pour Co3s la décomposition simultanée avec les Pt4f reste très douteuse car le satellite des Pt4f a l'ordre de grandeur des pics de Co3p. Cependant, l'évolution angulaire (angle source-analyseur fixe) des intensités relatives, Pt4f et Co3p, reste tout à fait significative du mode de recouvrement et montre, par la disparition du pic Co3p aux angles rasants, l'absence d'alliage homogène en surface (figure VI.1.1-10).

♦ Raies Co2p

Dans ce cas, il n'y a aucun problème d'interférence avec les raies du platine. L'évolution de ces pics est présentée en figure VI.1.1-11. Nous constatons qu'il n'y a aucun déplacement en

Figure VI.1.1-10

Evolution relative des pics Co3p et Pt4f en fonction de l'angle d'analyse pour un dépôt de 5ML de Pt sur du Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante.

Photoémission angulaire sur Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)

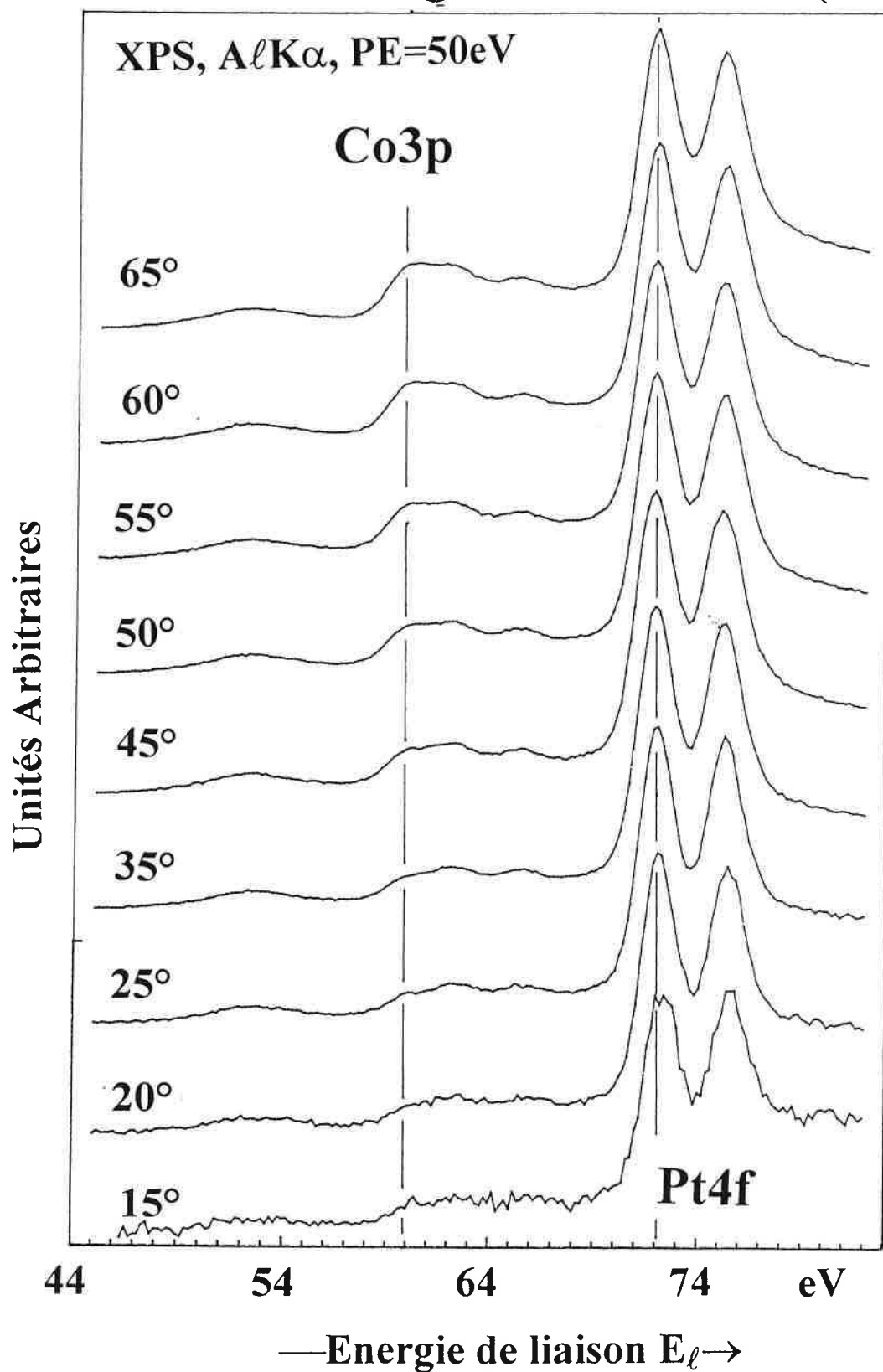
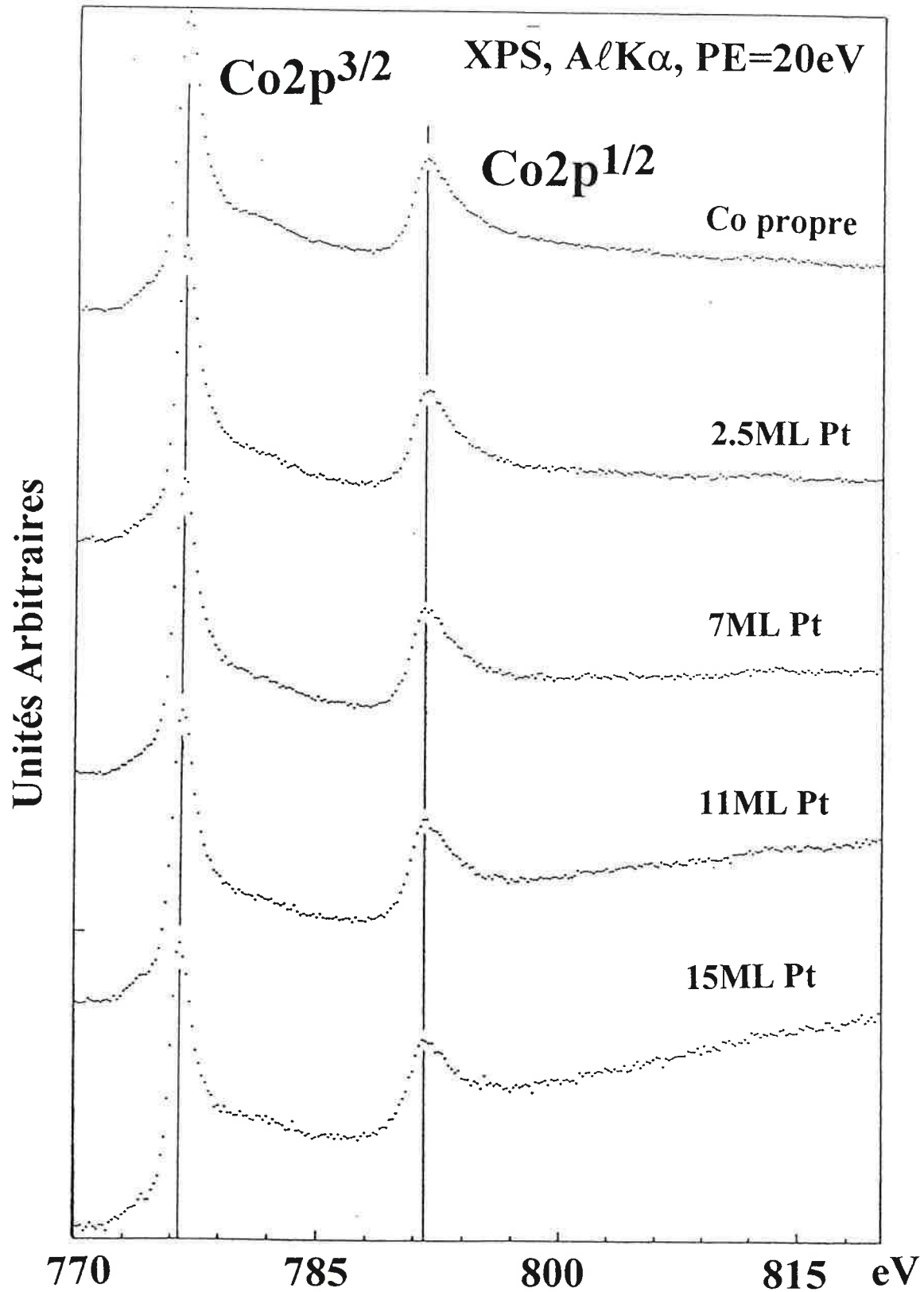


Figure VI.1.1-11

Evolution des pics $\text{Co}2p^{3/2}$ et $\text{Co}2p^{1/2}$ en fonction de l'épaisseur de Pt déposée sur le $\text{Co}(10\bar{1}0)$ à température ambiante

Dépôts de Pt/Co(1010)



—Energie de liaison $E_\ell \rightarrow$

énergie des Co2p ni modification de leur forme. Ce comportement rejoint l'absence de modifications du spectre Auger de haute énergie (CoLVV) du cobalt. La présence du platine est seulement traduite par l'augmentation du fond des électrons inélastiques. Ce comportement du fond a été analysé par différents auteurs^[1,2]. Les électrons issus du cobalt sont en effet censés traverser des épaisseurs grandissantes de platine ; les chocs inélastiques vont donc aussi en nombre croissant. Cette évolution des pics Co2p semble traduire une absence d'interaction chimique de type alliage avec le platine déposé.

◆ Raies Pt4f

La figure VI.1.1-12 présente les spectres des raies Pt4f^{7/2} et Pt4f^{5/2} en fonction de l'épaisseur déposée. Ils ont été enregistrés avec une résolution (hormis la largeur de la source) de l'ordre de 0,3eV. Nous constatons la présence d'un déplacement chimique d'environ 0,2eV sur ces pics entre le dépôt le plus mince et le dépôt le plus épais. De plus il est possible de vérifier que ce déplacement ne peut pas être imputé à la variation du fond inélastique.

Cette évolution pourrait sembler contradictoire avec celle du cobalt, ce type de déplacement en XPS étant généralement attribué à la formation d'alliages ou de composés de surface. Mais ceci n'est pas la seule interprétation possible d'un déplacement chimique. Si nous nous reportons aux tables d'électronégativité, un transfert de charge du cobalt vers le platine est possible. Ce transfert induirait alors un déplacement des niveaux de coeur à l'interface. Dans le cas d'un alliage, ce transfert est localisé sur les atomes de cobalt dans l'alliage. Par contre, si le transfert a lieu uniquement au niveau de l'interface, la charge cédée par le cobalt est répartie sur de nombreux atomes et l'effet sur ceux-ci restera très faible. Le déplacement de 0.2eV sur les raies de Pt4f n'a probablement qu'un caractère interfacial. En toute rigueur les effets d'interface et d'alliage sont identiques à la surface. Cependant, pour un effet d'interface la diffusion au delà du premier plan du substrat est exclue.

Pour mieux mettre en évidence un tel résultat, il est d'usage de procéder à des déconvolutions de spectres en contributions individuelles. Dans ce but, il est raisonnable de prendre des raies de volume et d'interface ayant les mêmes caractéristiques (largeurs, asymétries...) ; seule la position en énergie reste variable. Les caractéristiques et positions des pics de volume ont été obtenues à partir du dépôt le plus épais ; la position en énergie des raies d'interface résulte alors simplement de la déconvolution de situations intermédiaires. Dans une telle situation, il est délicat d'introduire la raie de surface, surtout présente pour les dépôts les plus minces. Dans la mesure où nous cherchons à mettre en évidence la présence d'une contribution d'interface, nous n'allons pas séparer les raies de surface et de volume.

Figure VI.1.1-12

Evolution des pics $\text{Pt}4f^{7/2}$ et $\text{Pt}4f^{5/2}$ en fonction de l'épaisseur de Pt déposée sur le $\text{Co}(10\bar{1}0)$ à température ambiante

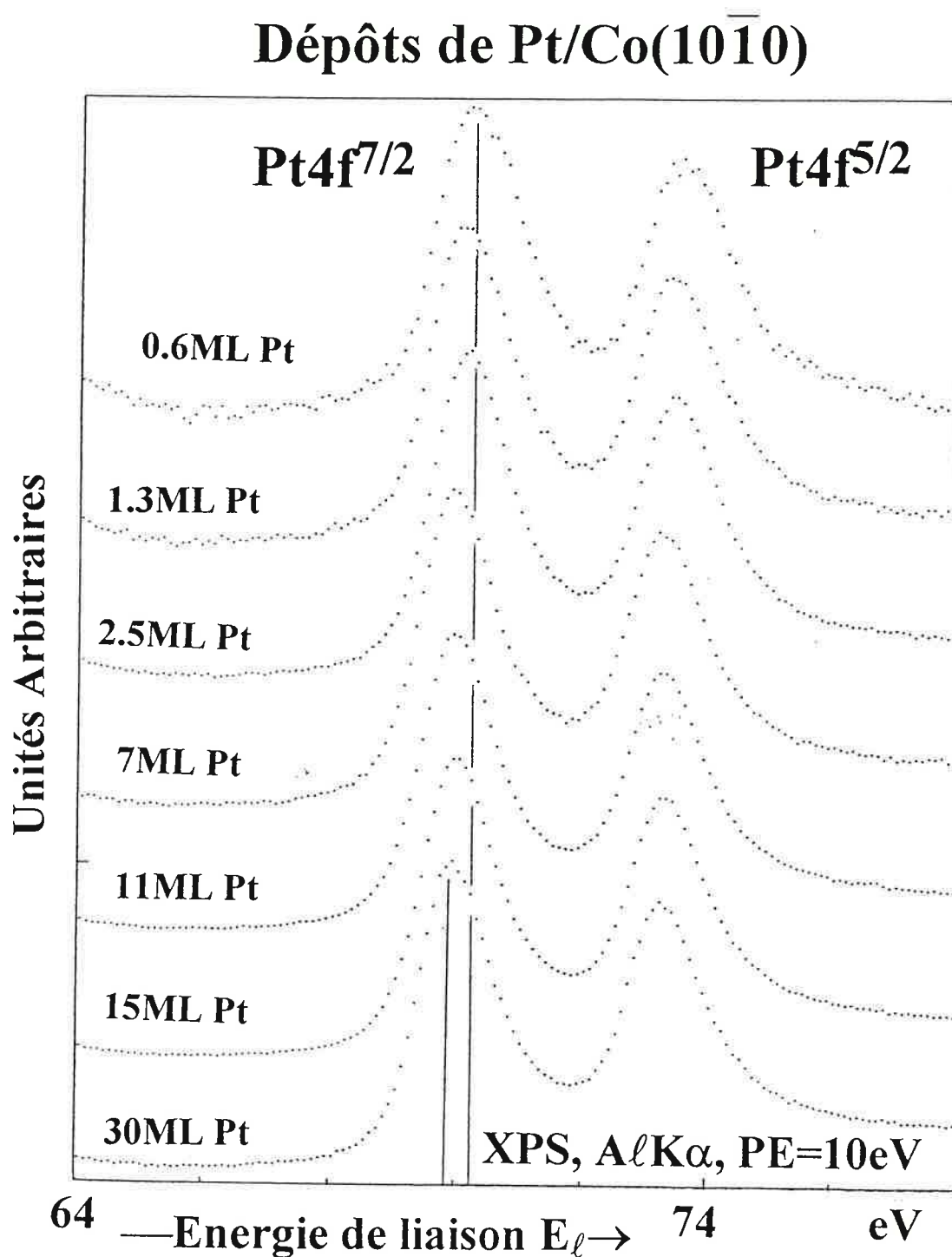


Figure VI.1.1-13

Décomposition des pics $Pt4f^{7/2}$ et $Pt4f^{5/2}$ pour 2 et 5ML de Pt déposées sur du $Co(10\bar{1}0)$ à température ambiante

Dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)

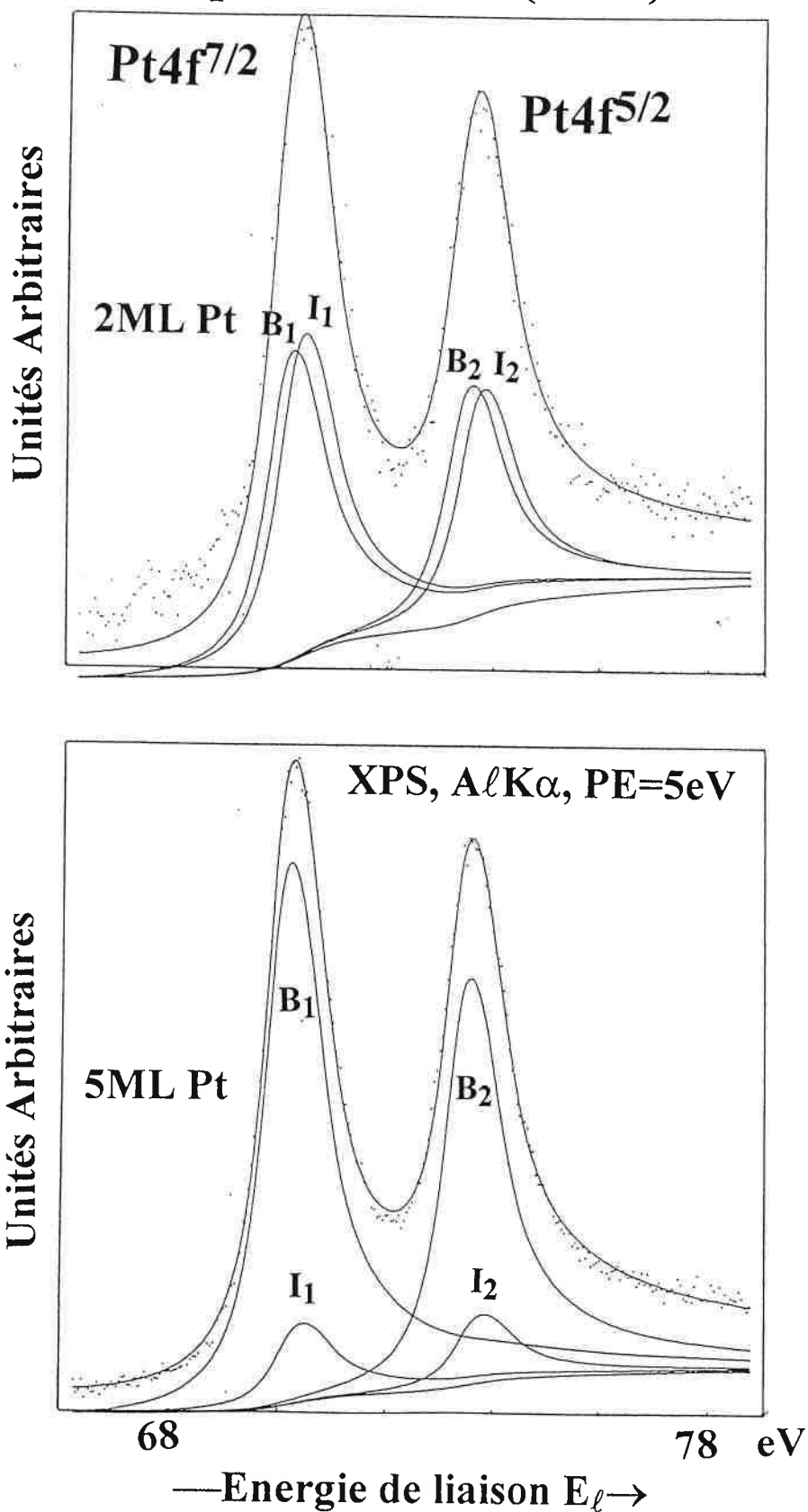
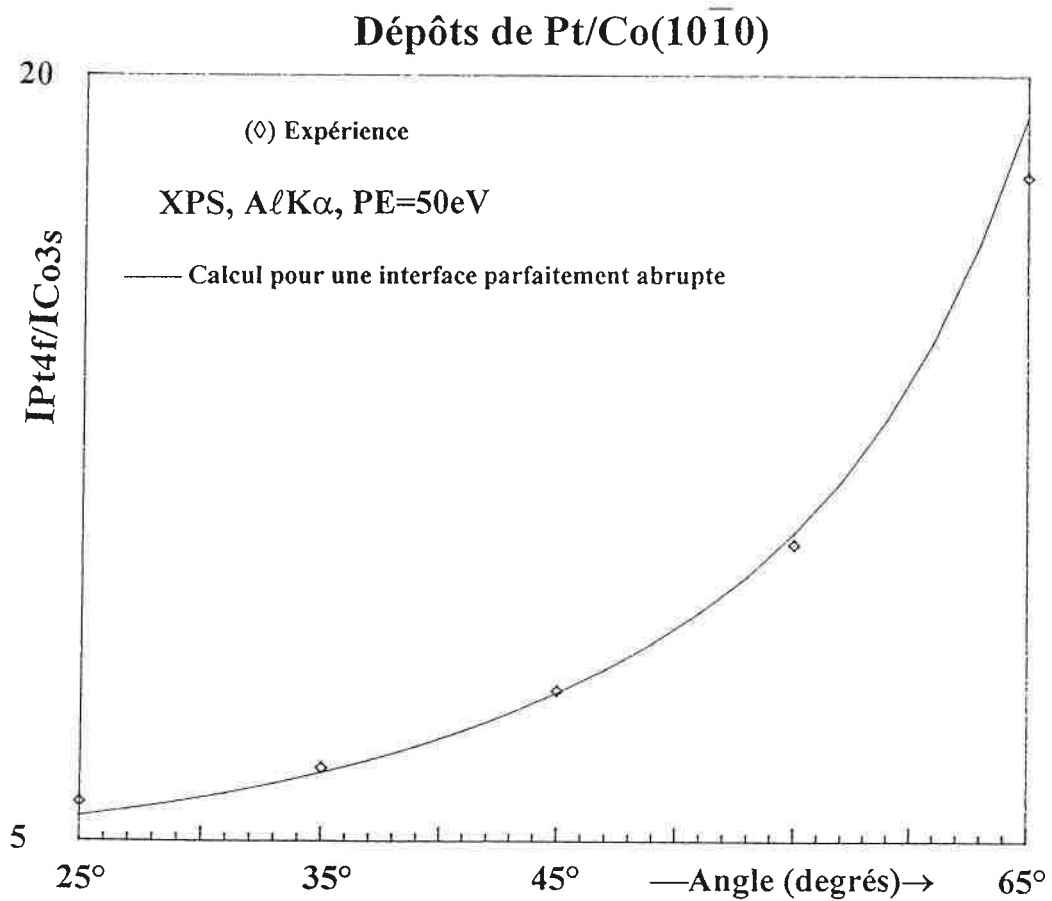


Figure VI.1.1-14

Evolution du rapport $IP_{4f}/ICo_{3s}=f(\text{angle d'analyse})$
pour un dépôt de 7ML de Pt/Co($10\bar{1}0$).



Après avoir fixé toutes les composantes, seul le rapport d'intensité Volume/Interface est ajusté. Dans la figure VI.1.1-13, je présente les décompositions pour 2ML et 5ML, la résolution expérimentale (hormis l'élargissement de la source) étant de 0,15eV. Dans tous les cas, les pics $Pt4f^{7/2}$ et $Pt4f^{5/2}$ ont été déconvolués simultanément puisque leur largeur est suffisante pour donner lieu à un recouvrement partiel. Les indices 1 et 2 sont attribués respectivement aux pics $Pt4f^{7/2}$ et $Pt4f^{5/2}$. Pour le dépôt le plus mince, les raies de volume B_1 et B_2 valent 28% et 21% et les raies d'interfaces I_1 et I_2 représentent 30% et 20% respectivement par rapport à la surface totale du spectre. Dans le cas le plus épais, les proportions B_1 , B_2 , I_1 et I_2 sont 50%, 36.5%, 7.3% et 2%. L'évolution des spectres intermédiaires est raisonnable. La décroissance de la contribution d'interface est cohérente avec un phénomène très strictement localisé au niveau de celle-ci, même si l'origine de ce déplacement peut être due au caractère "alliage" des atomes d'interface.

D'autre part, l'étude de l'évolution du rapport des surfaces des pics $Pt4f$ et $Co3s$ en fonction de l'angle d'analyse confirme le caractère abrupt de l'interface (figure VI.1.1-14) ; ces pics, très proches en énergie, subissent probablement les mêmes effets de photodiffraction.

Les résultats de la photoémission XPS sont en accord avec la présence d'une interface chimiquement abrupte pour les dépôts de $Pt/Co(10\bar{1}0)$, avec un transfert de charge du cobalt vers le platine. Une approche plus fine de ce comportement est possible grâce à l'UPS.

VI.1.1.2.2. Photoémission des niveaux de coeur par UPS

Les expériences ont été réalisées sur SUPER-ACO (LURE). Les raies de photoémission $Pt4f^{7/2}$ et $Pt4f^{5/2}$ peuvent être étudiées sans interférences avec des pics Auger ou des plasmons pour une énergie primaire de photons de 150eV. Ces raies présentent l'avantage de posséder une grande section efficace dans la gamme d'énergie que nous avons choisie (100-200eV) ; elles sont donc propices à l'étude des tous premiers stades de la croissance pour lesquels peu d'atomes participent à l'émission. Les raies $Co3p^{1/2}$ et $Co3p^{3/2}$ sont également accessibles pour la gamme d'énergie utilisée ; elles sont très proches en énergie. Une décomposition significative en composantes individuelles de ces raies est délicate et source de difficultés d'interprétation. Je vais donc limiter la présentation des études UPS à l'analyse de l'évolution de la raie $Pt4f^{7/2}$.

La photoémission avec un rayonnement primaire de faible énergie est plus sensible à la surface que la photoémission XPS ($AlK\alpha$, $MgK\alpha$) pour des épaisseurs importantes. Cependant, cette sensibilité accrue à la surface induit une contribution plus importante des

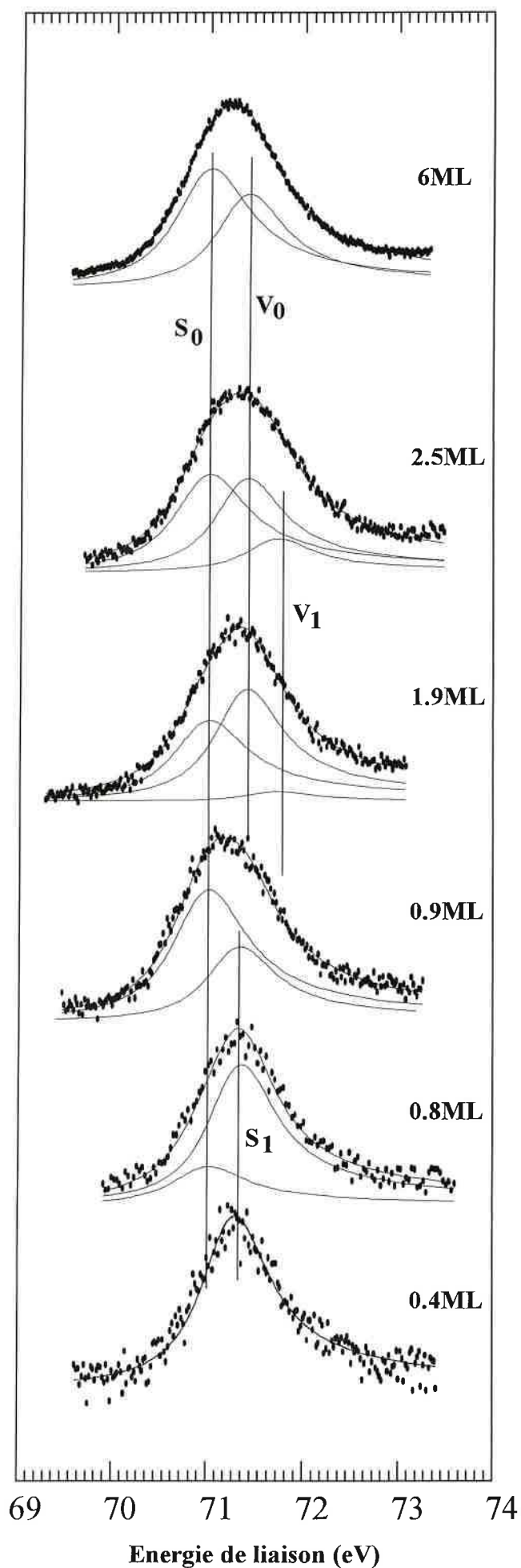
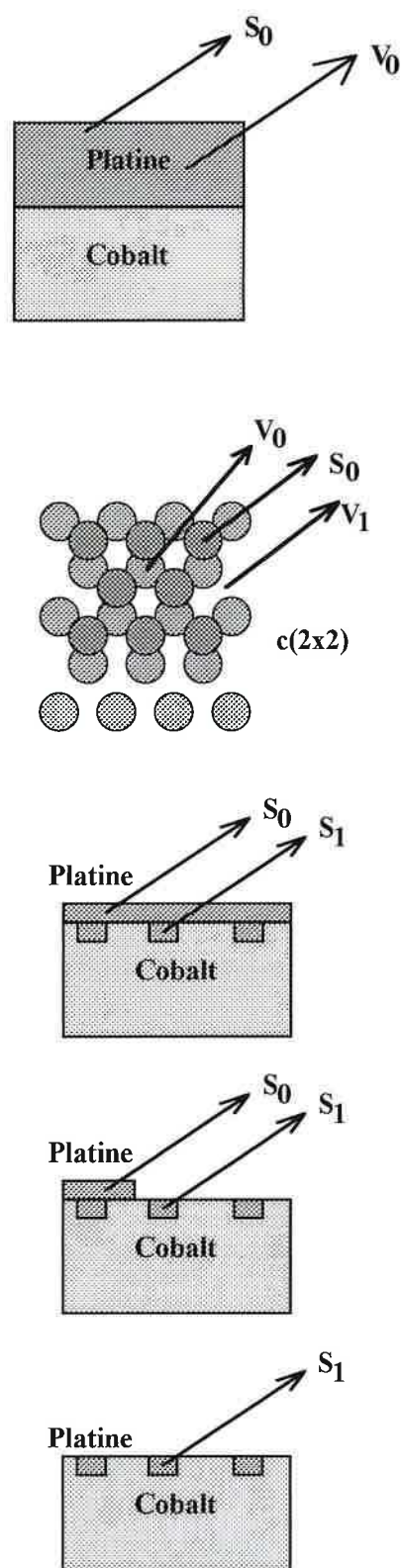


Figure VI.1.1-15

Evolution et décomposition du pic Pt4f_{7/2} en fonction de l'épaisseur de Pt déposée sur le Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante.



raies de surface (Cf. Photoémission III.1.3.) et de spectres plus riches. La figure VI.1-15 présente les spectres de la raie $Pt4f^{7/2}$ après recalage du niveau de Fermi et soustraction d'un fond de type Shirley ainsi que leur décomposition. L'évolution de cette raie est complexe. Une décomposition en contributions individuelles d'énergie fixe est possible : l'évolution des intensités relatives des composantes individuelles est présentée dans le tableau VI.1.1-1. A ce stade, il faut tenter de proposer une indexation de ces différentes raies cohérente avec la décomposition proposée. Je vais procéder en plusieurs étapes.

Tableau VI.1.1-1:

Positions et intensités relatives pour les différentes composantes
présentes dans la décomposition de la raie $Pt4f^{7/2}$:

	← Surface → (S ₀)		← Interface → (S ₁)		← Volume → (V ₀)		← Interface' → (V ₁)	
Epaisseur	Energie 1	Prop 1	Energie 2	Prop 3	Energie 3	Prop 3	Energie 4	Prop 4
6,0ML	70.94eV	58%	-	-	71.34eV	42%	-	-
2,5ML	70.94eV	45%	-	-	71.34eV	40%	71.66eV-	14%-
1,9ML	70.94eV	42%	-	-	71.34eV	53%	71.66eV	5%
0,9ML	70.94eV	64%	71.28eV	3%	71.34eV	33%	-	-
0,8ML	70.94eV	23%	71.28eV	77%	-	-	-	-
0,4ML	-	-	71.28eV	100%	-	-	-	-

GRAPHIQUE ASSOCIÉ	
	<p>100 80 60 40 20 0</p> <p>Pourcentage</p> <p>0.4ML 0.8ML 0.9ML 1.9ML 2.5ML 6.0ML</p> <p>Épaisseur déposée</p> <p> ◆ V0 ■ V1 ▲ S0 × S1 </p>

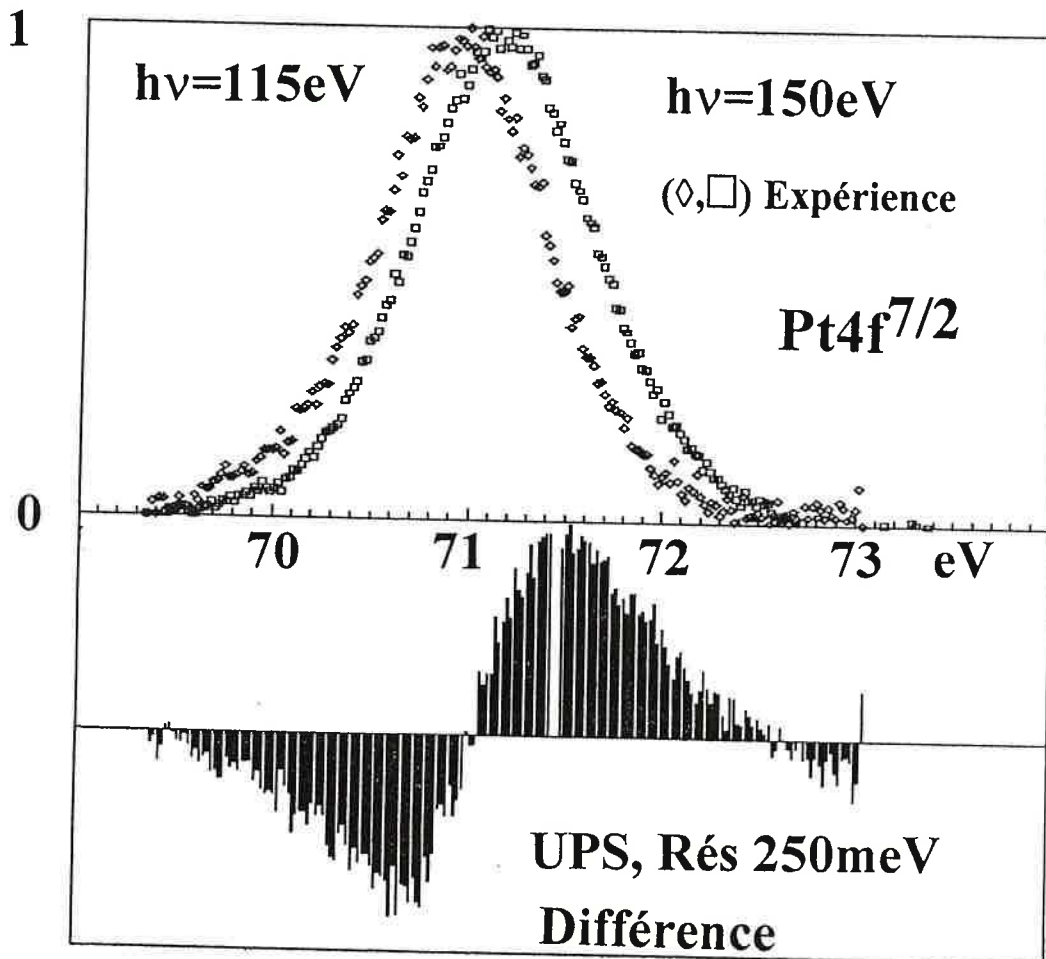
① Contributions de volume et de surface

Les contributions de surface et de volume peuvent être déduites d'un dépôt épais. L'existence de ces contributions de volume et de surface pour une surface propre est mise en évidence par soustraction des spectres normalisés pris à deux énergies suffisamment différentes pour que les sections efficaces relatives aient varié de façon significative. Le résultat d'une telle

Figure VI.1.1-16

Mise en évidence de la présence d'une contribution de volume et de surface par soustraction de deux spectres normalisés pris à des énergies de photons primaires différentes pour un dépôt de 6ML à température ambiante. Un fond de type Shirley est retiré à chaque spectre.

Dépôt Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)



—Energie de liaison $E_\ell \rightarrow$

soustraction pour un dépôt de 6ML est présenté sur la figure VI.1.1-16 pour des énergies de photons de 150 et 115eV. La différence des deux spectres normalisés traduit bien la présence de deux contributions mais les énergies correspondantes ne peuvent pas être déduites d'une telle représentation. Pour cela il faut procéder à une décomposition cohérente avec les sections efficaces pour les deux énergies, c'est à dire obtenir deux composantes de mêmes caractéristiques dans chaque spectre mais d'intensités différentes. Les caractéristiques des pics de Pt4f sont connues par des études antérieures^[3]. Un tel traitement donne une position en énergie de liaison de 71.34eV pour la raie de volume V_0 et de 70.94eV pour la raie de surface S_0 (Cf. figure VI.1.1-15).

Le platine est un métal pour lequel la bande de valence est plus qu'à demi-pleine. Ainsi le déplacement dû à la présence de la surface se fait vers les énergies de liaison plus faibles pour assurer la neutralité électrique (Cf. Photoémission III.1.3.). L'écart en énergie $\Delta E_{V_0-S_0}$ est de 0.40eV ce qui est largement supérieur à celui donné par C.Boeglin^[3] (0.23eV) pour la face (100) du Pt_{fcc} mais proche des calculs de M.C.Desjonquères et de F.Cyrot-Lackmann^[4] (0.37eV) en théorie microscopique pour cette même face (100). Par contre un déplacement de 0.40eV est attendu pour la face (111) du platine en théorie thermodynamique^[5], et a été confirmé expérimentalement^[6] par G.Apai et al. La valeur trouvée dans notre cas pour $\Delta E_{V_0-S_0}$ est donc tout à fait cohérente pour le platine mais ne nous renseigne pas de manière irréfutable sur la texture du dépôt. Si nous nous basons sur les valeurs expérimentales, la texture devrait être (111) ou proche de celle-ci. Cependant la comparaison n'est pas tout à fait acceptable. En effet, d'après les résultats de LEED, le dépôt de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) présente un manque de cohérence structurale et ne peut donc pas se comparer strictement au monocristal de platine.

② Evolution en fonction de l'épaisseur de Pt déposée

Une fois cette décomposition obtenue, nous constatons bien dans la figure VI.1.1-15 que ces deux composantes ne suffisent pas, à elle seule, pour ajuster les différents spectres en ne faisant varier que leurs intensités relatives. Ceci est d'autant plus vrai que l'épaisseur du dépôt considéré est faible.

⚡ Dépôt le plus mince : 0.4ML

Pour le dépôt le plus mince, la largeur à mi-hauteur de la raie Pt4f^{7/2} est si faible qu'aucune décomposition n'est envisageable ; ce pic, S_1 , est par conséquent représentatif d'un état du platine qui caractérise la structure électronique des adatoms inclus dans la surface (trous, défauts...) pour la densité correspondante à ce dépôt. Cette raie se trouve à une énergie

de liaison de 71.28eV qui ne correspond ni à la raie de surface ni à la raie de volume. Cependant nous savons, par les études sur le système Co/Pt(100)[3] et par l'étude en photoémission classique précédente, qu'un environnement riche en cobalt, pour les atomes de platine, entraîne un déplacement chimique vers les hautes énergies de liaisons (par hybridation ou transfert de charge). Ainsi, cette raie d'interface peut être considérée comme la raie de surface affectée par la présence du cobalt environnant. L'écart en énergie résultant est de $\Delta E_{S_1-S_0} = 0.34\text{eV}$.

Dans la suite de l'interprétation, je vais utiliser un certain nombre de résultats structuraux discutés en VI.1.1.2.3.

☞ Dépôts proches de la monocouche : 0.8ML et 0.9ML

La position de la raie d'interface S_1 est indépendante de la densité de platine sur la surface comme le montre la figure VI.1.1-15. Elle se combine avec la raie de surface, S_0 , qui apparaît à partir de 0.8ML, et devient prépondérante pour 0.9ML. La raie de surface n'atteint son maximum que pour des dépôts proches de la monocouche ce qui est escompté pour un dépôt homogène.

☞ Dépôts intermédiaires : 1.9ML et 2.5ML

Le dépôt de 1.9ML se décompose en trois contributions : la raie de surface, la raie de volume et une faible contribution supplémentaire.

Considérons que la nouvelle raie, V_1 , caractérise le platine de l'interface qui est maintenant recouvert par une couche supplémentaire de platine. Une telle interprétation permet d'expliquer sa diminution drastique après le dépôt de 2.5ML. Pour le dépôt de 1.9ML, les atomes de l'interface recouverts par des atomes de platine acquièrent un caractère déjà volumique et présentent alors une raie de volume, V_1 , déplacée par rapport à V_0 vers les énergies de liaison plus élevées sous l'effet des voisins cobalt du substrat. La raie d'interface, S_1 , n'a alors plus de raison d'être. Le déplacement $\Delta E_{V_1-V_0} = 0.32\text{eV}$ est d'ailleurs presque le même que $\Delta E_{S_1-S_0}$. Ainsi cette raie V_1 correspond à la raie d'interface S_1 subissant l'influence de la deuxième couche de platine en plus de l'influence du cobalt sous-jacent. Le graphique associé au tableau VI_T1.1-1 montre bien que la disparition de la raie d'interface S_1 est corrélée avec l'apparition de la raie supplémentaire V_1 , à 1.9ML. Notons, par ailleurs, que le déplacement total $\Delta E_{S_1-V_1}$ est égal à celui observé sur le sandwich (Cf. VI.3) Co/Pt(1ML)/Co. Les atomes de la couche supérieure de platine ont un caractère fortement "surface".

A partir de 2ML, les atomes d'interface sont cachés et remplacés au niveau de l'émission par des atomes de volume, ce qui explique en partie l'augmentation relative de la contribution de volume entre 1.9ML et 2.5ML. Cette modification de la structure électronique s'accompagne d'une transition structurale comme nous allons le voir dans la partie VI.1.1.2.3. Cette modification importante de la structure cristallographique du dépôt peut entraîner un comportement différent en photodiffraction qui affectera en particulier le rapport Volume/Surface.

§ Au delà de 2.5ML

Enfin, à partir de 2.5ML l'évolution des composantes traduit une augmentation de la partie "Surface", ce qui n'est pas cohérent puisque le nombre d'atomes de volume augmente alors que le nombre d'atomes de surface est fixe. Cependant, en raison de la modification de la structure cristallographique du dépôt, il n'est pas possible d'analyser plus rigoureusement l'évolution des intensités relatives et des effets de photodiffraction.

§ Comparaison avec l'XPS

L'évolution que je viens de décrire pour l'UPS est cohérente avec celle de l'XPS, si nous rappelons qu'en photoémission classique la raie de surface n'apparaît quasiment pas. La raie d'interface déconvoluée en XPS contient forcément une faible contribution de surface. Nous avons bien confirmé la présence d'une raie d'interface avec une évolution plus complexe que ce que l'XPS laissait présager. La disparition très rapide de cette raie est aussi confirmée et caractérise plus probablement un effet de transfert de charge plutôt qu'un effet d'alliage ; une contribution importante à des énergies de liaison plus élevées que celle du volume n'a, en effet, pas été mise en évidence. Cette analyse confirme le caractère chimiquement abrupt de l'interface et qu'une forte modification de la structure électronique du platine accompagne la transition de surface $(1 \times 1) \rightarrow c(2 \times 2)$ observée en LEED.

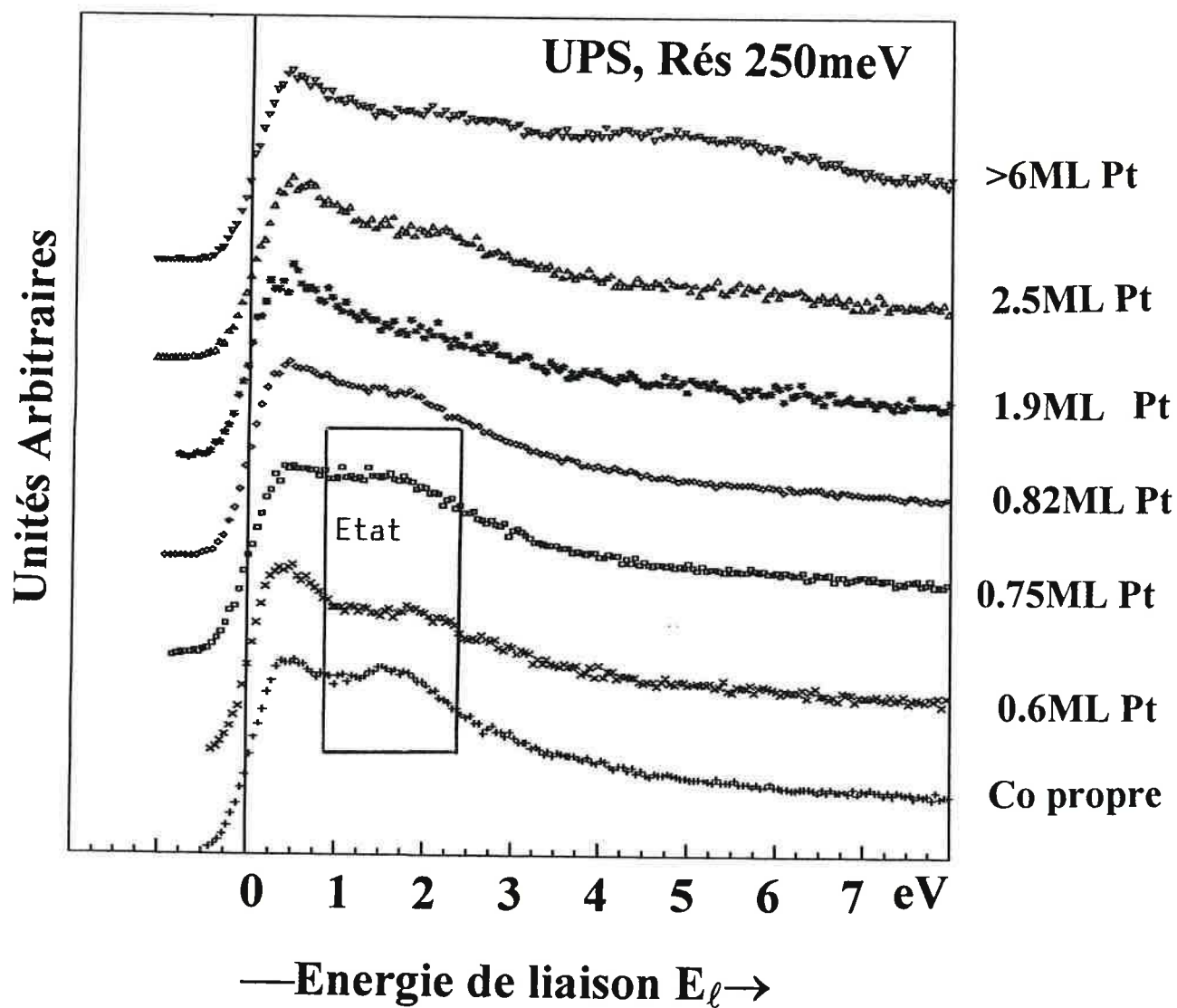
VI.1.1.2.3. Photoémission de la bande de valence par UPS

Nous avons suivi l'évolution de la bande de valence pour les mêmes dépôts (figure VII.1-17). L'énergie choisie (150eV) est plus favorable aux photoélectrons issus du cobalt qu'à ceux issus du platine. Les spectres sont recalés par rapport au niveau de Fermi. La bande de valence pour le dépôt de 6ML est caractéristique du platine.

Figure VI.1.1-17

Evolution de la bande de valence à $h\nu=150\text{eV}$ en fonction de l'épaisseur de Pt déposée sur du $\text{Co}(10\bar{1}0)$ à température ambiante

Dépôts de Pt/ $\text{Co}(10\bar{1}0)$



Nous observons une modification importante de la bande de valence pour des dépôts de l'ordre de 0.8ML. Une contribution supplémentaire apparaît à 2eV d'énergie de liaison. Une combinaison des spectres de cobalt et de platine ne peut pas simuler cette structuration étant donné que la contribution du platine au spectre reste très petite à 150eV (le rapport des sections efficaces Co3d/Pt5d vaut ≈ 15). Elle ne peut être imputée qu'à un état d'interface traduisant une hybridation des niveaux 3d du cobalt avec les niveaux 5d du platine. Cet effet se limiterait strictement à l'interface puisqu'il n'est pratiquement plus visible pour 1.9ML alors que l'atténuation due à une couche supplémentaire devrait le faire apparaître plus nettement.

La présence de cet état d'interface peut être reliée à la raie d'interface que nous avons mise en évidence par la photoémission des niveaux de coeur. Nous avons donc, ici encore, la confirmation d'une structure électronique typique de l'interface qui s'estompe extrêmement vite ; Un tel comportement n'est pas caractéristique de la présence d'un alliage. L'hypothèse d'un alliage enterré est exclue par l'analyse Auger. Le comportement de la bande de valence en UPS est en accord avec l'interprétation de la photoémission des niveaux de coeur et traduit le caractère chimiquement abrupt de l'interface.

Les études par photoémission XPS et UPS ont montré des modifications de la structure électronique du platine au niveau de l'interface. Le caractère local des effets observés est en accord avec la présence d'une interface chimiquement abrupte.

VI.1.1.3. Etude structurale par LEED (DEL)

Deux types d'informations ont été obtenues à partir des résultats de LEED : (i) les paramètres de maille en surface, déterminés de façon absolue par l'analyse de photographies, (ii) la périodicité perpendiculaire à la surface, obtenue grâce à l'enregistrement et à l'analyse de l'évolution de l'intensité de la tache spéculaire (00).

J'ai procédé par dépôts fractionnés et je base ma discussion plus particulièrement sur les dépôts de 0.5, 1, 2.5, 3.5 et 7 monocouches.

VI.1.1.3.1. Evolution des paramètres dans le plan

Le tableau VI_T1.1-2 résume les principaux résultats. La figure VI.1.1-18 présente les clichés obtenus pour différentes énergies et épaisseurs de platine déposées.

Pour des dépôts d'épaisseur inférieure ou égale à la monocouche, aucune surstructure n'a été observée ; les clichés présentent un contraste proche de celui du Co(10 $\bar{1}$ 0) propre. Pour cette gamme d'épaisseurs, le dépôt semble donc épitaxié sur le substrat. Cependant la maille de surface n'a pas d'équivalent pour le platine fcc. Une telle épitaxie impose une contraction de 10% dans une direction et une expansion de 30% dans l'autre par rapport aux paramètres de maille du platine fcc. Aucune différence n'a pu être mise en évidence pour le paramètre obtenu à partir des clichés de basse énergie ou de plus haute énergie. L'absence de relaxation pour ce dépôt milite pour une forte interaction Pt-Co à faible recouvrement.

Pour des dépôts de l'ordre de 2.5ML, une surstructure de type c(2x2) apparaît pour de faibles énergies de diffraction (<100eV). Cette surstructure reste cependant masquée par un fond déjà intense et est difficile à appréhender car les taches sont de plus très diffuses. Je présente aussi, dans la figure VI.1.1-18, une simulation pour le dépôt correspondant à cette situation. Cette surstructure devient encore plus difficilement visible pour le dépôt de 3.6ML notamment à cause du fond qui augmente avec l'épaisseur déposée. Enfin, pour des dépôts exempts de toute trace de carbone, un cliché faible et flou peut être observé jusque vers 7ML. Dans ce cas, le paramètre n'est donné qu'à titre indicatif. Notons que la présence de carbone, même en très faibles quantités, réduit nettement l'épaisseur maximale à laquelle il reste possible d'observer un cliché de diffraction. Les paramètres déterminés dans le tableau VI_T1.1-2 représentent une moyenne sur toutes les taches qui étaient nettes. J'ai aussi reporté la gamme d'énergie et le nombre de taches prises en considération. Pour toutes les épaisseurs, les paramètres des taches principales restent cohérents avec ceux du cobalt, sauf pour 7ML, mais dans ce cas les conditions sont extrêmes et le cliché est de très mauvaise qualité.

Figure VI.1.1-18

Diagrammes LEED pour plusieurs situations à température ambiante : A $E_p=150.3\text{eV}$ (A) $\text{Co}(10\bar{1}0)$ propre (B) Dépôt de 0.5ML de Pt. (C) Dépôt de 1.1ML. (D) Dépôt de 2.5ML à $E_p=62\text{eV}$. (E) Simulation de (D) pour une $c(2\times 2)$ à 62eV (● Substrat, ○ Surstructure). (F) Dépôt de 3.6ML à 45eV.

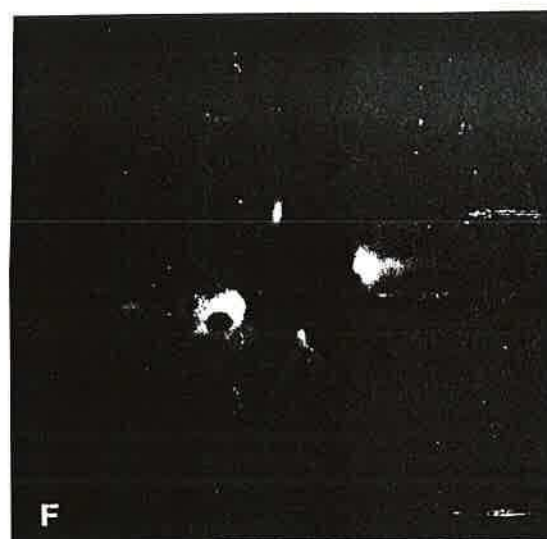
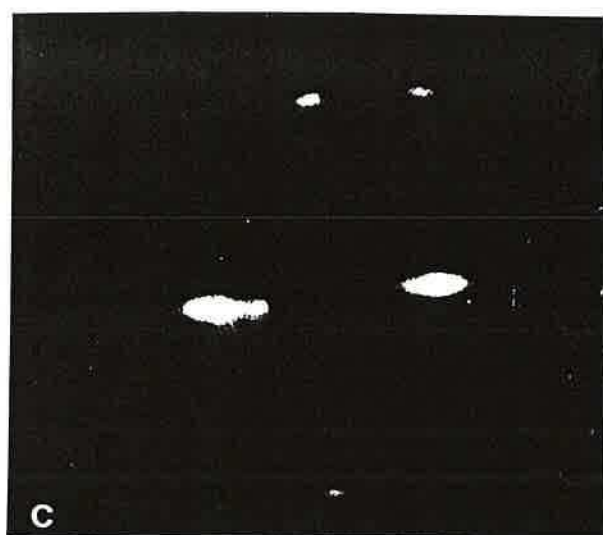
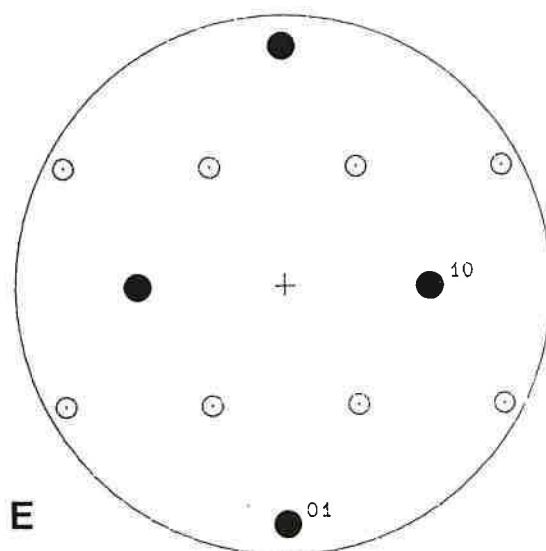
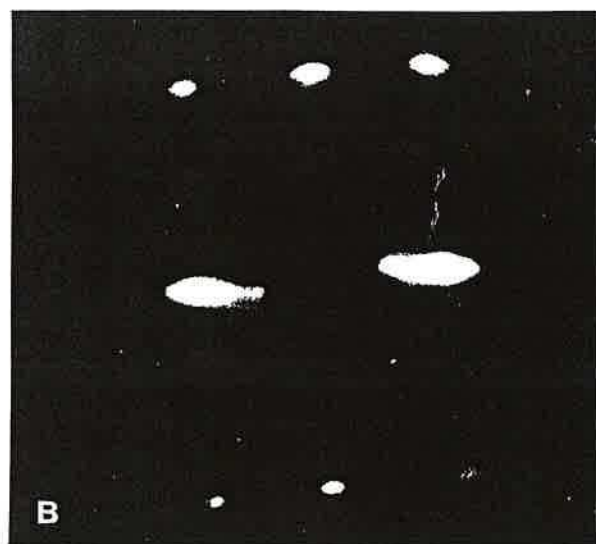
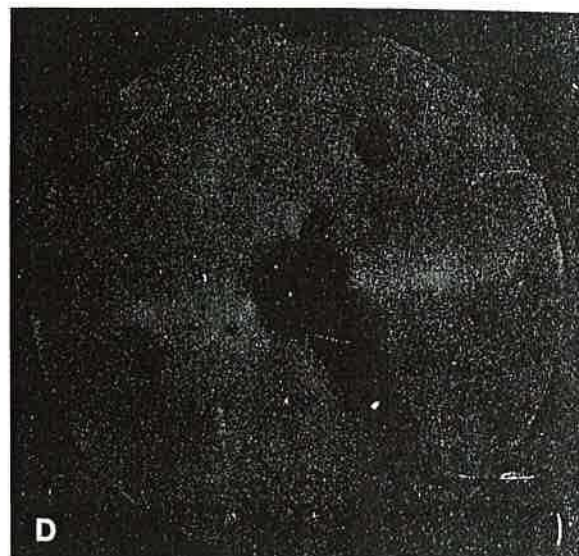
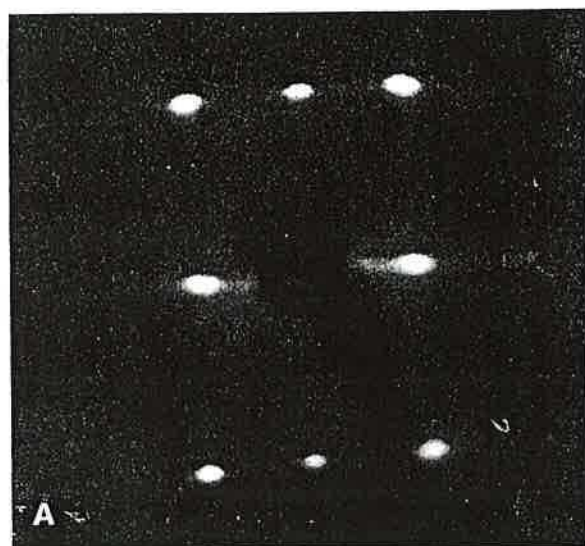


Tableau VI_T1.1-2:

Evolution des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur de Pt déposée, à température ambiante, sur la face (10 $\bar{1}$ 0) du Cobalt. : (Pour mémoire le paramètres déterminés par rayons X pour le Co sont : $a=2.505\text{\AA}$ et $c=4.068\text{\AA}$. Le diamètre des atomes de Pt est de 2.77\AA pour le Pt fcc)

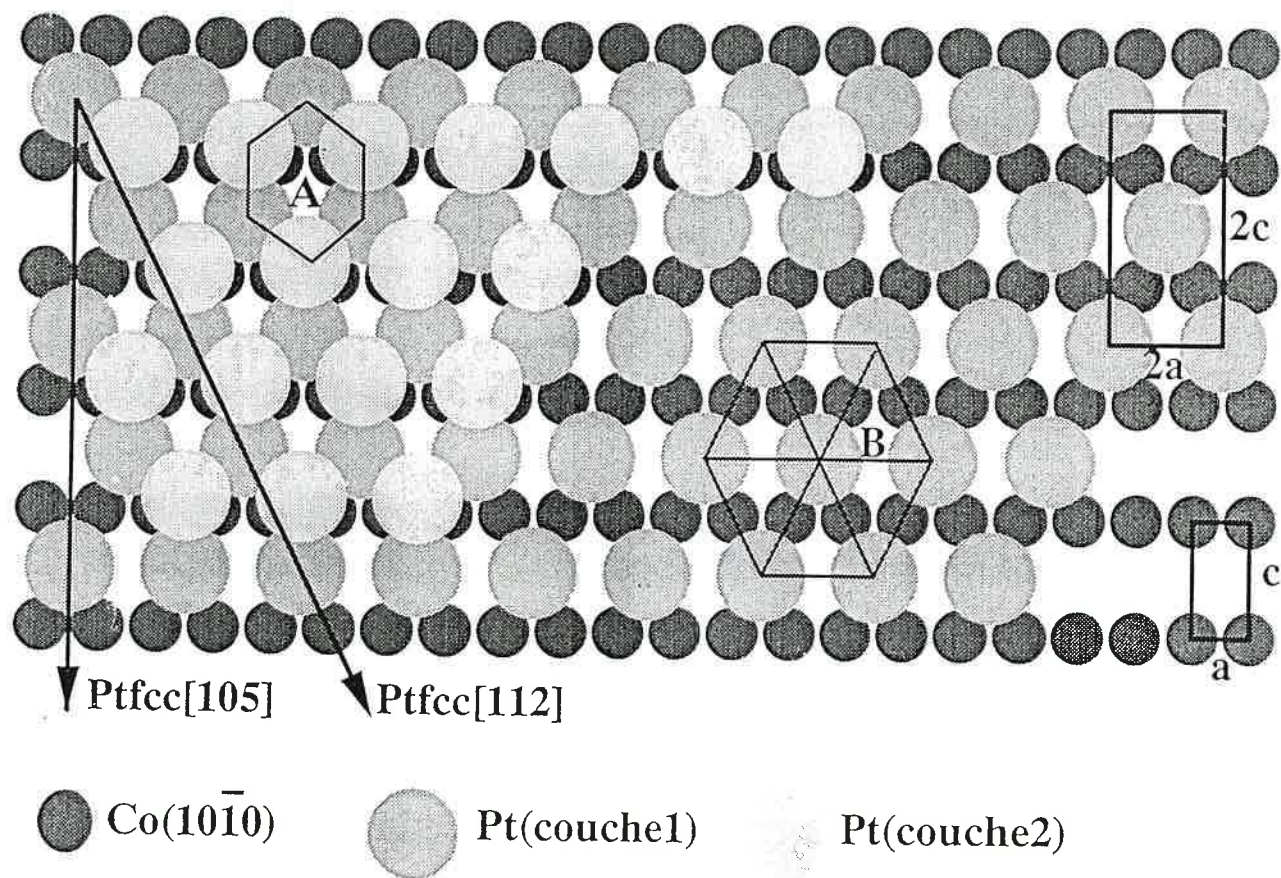
Situation	Paramètres (\AA)	Energies (Volts)	Nb de taches	Structure
Co propre	$a=2.505\pm0.03$ $c=4.123\pm0.07$	37-360	119	(1x1)
0.5ML RT	$a=2.51\pm0.06$ $c=4.23\pm0.10$	36-340	55	(1x1) sans surstructure bon contraste
1.1ML RT	$a=2.49\pm0.05$ $c=4.15\pm0.07$	36-250	146	(1x1) sans surstructure contraste moyen
2.4ML RT	$a=2.48\pm0.03$ $c=4.07\pm0.07$	25-140	24	c(2x2) fond diffus
3.5ML RT	$a=2.50\pm0.05$ $c=3.96\pm0.21$	45-310	16	c(2x2) fond très diffus difficile à voir
7 ML RT	$a=2.70\pm0.10$ $c=3.89\pm0.20$	73	7	(1x1) contraste très mauvais limite expérimentale

L'augmentation drastique du fond entre 0 et 7ML montre la perte de la cohérence à grande distance pour le dépôt, probablement due à l'extension des défauts d'empilement.

Attachons-nous à présent à comprendre l'influence de l'évolution structurale sur la croissance. La structure (1x1) pour de faibles dépôts traduit une forte interaction entre le cobalt et le platine. L'origine de la structure c(2x2) semble plus difficile à comprendre. Une telle structure correspond à une face extrêmement ouverte (seulement $4.9.10^{14}$ atomes/cm²) ; Le recouvrement n'est que de 50% en atomes et de 55% en surface relative (le platine étant plus gros). Cette structure présente, si l'on considère deux plans vus de dessus, deux arrangements proches de celui d'une symétrie d'ordre six (environnements A et B sur la figure VI.1.1-19). Pour la structure A, les atomes sont presque tous à la même distance (la différence de distance est inférieure à 5%) mais la maille n'est pas centrée. La seconde structure est proche d'un plan (111) qui est la face dense. Mais le paramètre serait très grand (environ 5\AA) par rapport à celui du Pt(111) pour du Pt fcc (paramètre 2.77\AA). Ce n'est donc sûrement pas la tendance à croître selon la direction la plus dense (plus haute symétrie) qui est à l'origine physique de cette structure.

Figure VI.1.1-19

Représentation schématisée de la structure $c(2 \times 2)$ obtenue pour 2.5ML de Pt déposée sur du $\text{Co}(10\bar{1}0)$ à température ambiante. Les relations d'épitaxie sont : $\text{Co}[10\bar{1}1]//\text{Pt}[112]$ et $\text{Co}[0001]//\text{Pt}[105]$



Structure $c(2 \times 2)$

Dans une autre approche, il semble raisonnable de placer les atomes adsorbés dans les creux de la structure de cobalt (coordination maximale), ce qui revient à considérer une forte interaction Pt-Co. Dans ce cas, l'accord avec les dépôts plus minces est restitué. Pour pouvoir placer les plans suivants, il faut rechercher les relations d'épitaxie entre la c(2x2) et le platine fcc. Elles sont données par :

$$\text{Co}[10\bar{1}1]_{\text{hcp}}/\text{Pt}[112]_{\text{fcc}}=\text{Pt}[11]_{\text{c}(2\times 2)}$$

$$\text{Co}[0001]_{\text{hcp}}/\text{Pt}[105]_{\text{fcc}}=\text{Pt}[01]_{\text{c}(2\times 2)}$$

La structure c(2x2) est alors équivalente au plan $\text{Pt}_{\text{fcc}}(5, \bar{3}, \bar{1})$ avec des angles très légèrement différents (angle $(\text{Co}[10\bar{1}1]^{\wedge}\text{Co}[0001])=28^{\circ}$ et angle $(\text{Pt}[112]^{\wedge}\text{Pt}[105])=31^{\circ}$). Cette relation avec un plan du platine fcc permet de prédire l'agencement des différents plans successifs. Les atomes du deuxième plan se placent alors dans les sites d'ordre trois du premier plan. Ce deuxième plan sera très proche du premier car la face est ouverte et la symétrie des deux plans est alors de plus quasi-hexagonale. La croissance se fait donc selon un axe de quasi-haute symétrie mais suivant un plan peu dense. Ce manque de densité est probablement à l'origine de la perte de cohérence de l'ordre à grande distance.

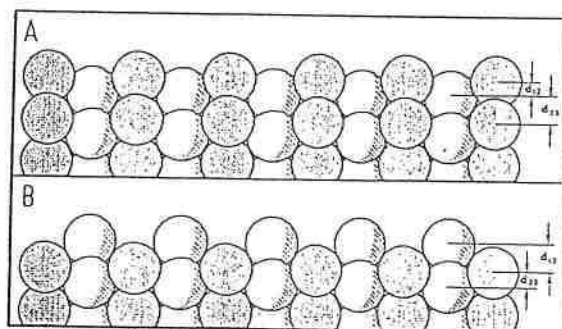
Par ailleurs, la compréhension de cette structure autorise d'autres conclusions. D'après la description que j'ai donnée ci-dessus, les distances entre le cobalt et le premier plan du platine, et entre les plans de platine suivants sont différentes. Le premier plan n'a alors pas la même épaisseur que les suivants. Ce point peut très bien expliquer la mauvaise définition de la première brisure dans la courbe de cinétique Auger en représentation $I=f(t)$.

VI.1.1.3.2. Paramètres hors du plan

Ces paramètres sont tirés de la variation d'intensité de la tache spéculaire en fonction de l'énergie. Cette approche est particulièrement intéressante dans le cas de la face $\text{Co}(10\bar{1}0)$ qui présente plusieurs périodicités hors du plan. La maille est constituée de plans équivalents à une distance de $c/2$. Le motif comporte deux plans non équivalents avec deux périodicités supplémentaires, l'une courte ($c/6$) et l'autre deux fois plus longue (figure VI.1.1-20). Ces relations simples entre les différentes périodicités entraînent la possibilité d'interférences entre les réflexion de Bragg correspondant aux ordres de diffraction de ces structures.

Figure VI.1.1-20

Illustration de la périodicité hors du plan pour la face $\text{Co}(10\bar{1}0)$ avec les deux terminaisons possibles ; seule la distance courte (A) est observée à la surface.



J'illustre ce point dans la figure VI.1.1-21 qui représente l'intensité de la tache spéculaire en fonction de l'énergie du faisceau incident pour le $\text{Co}(10\bar{1}0)$ propre. Il est facile d'indexer les pics principaux en ordres de diffraction mais il reste alors une structure fine non indexée dans le spectre. En fait, pour un ordre donné et pour deux distances dans un rapport simple, la diffraction issue d'un plan du réseau avec un plan du motif est aussi possible. La distance moyenne d_z entre deux plans équivalents est alors déterminée par la droite $E=f(n^2)$ et la distance qui donne lieu au satellite se déduit par :

$$\frac{d'}{d_z} = \frac{\lambda'}{\lambda} = \sqrt{\frac{E' + |U_0|}{E + |U_0|}}$$

où E' est l'énergie à laquelle apparaît le satellite.

Lorsque l'ordre de diffraction augmente, les distances mises en jeu augmentent aussi. Nous pouvons donc évaluer, si le satellite est présent, les distances d_{12}, d_{23}, \dots . Ceci n'est pas possible en général à partir de la réflexion spéculaire mais ici nous sommes dans un cas cristallographiquement favorable. Je donne les distances ainsi calculées dans le tableau VI_T1.1-3 et à titre comparatif les résultats de Over et coll.[7] obtenus par une analyse LEED I-V complète. Remarquons que, malgré la simplicité de la méthode employée dans notre cas, l'accord est surprenant. Nous retrouvons ainsi la relaxation progressive des paramètres vers ceux du volume. Il est clair qu'il n'est possible d'accéder qu'aux distances dont les satellites sont visibles. A partir de ces hypothèses, l'ensemble des structures présentes dans le spectre $I(V)$ du $\text{Co}(10\bar{1}0)$ est indexé.

Figure VI.1.1-21

Evolution de l'intensité de la reflexion de Bragg en fonction
de l'énergie primaire des électrons pour un monocristal de
 $\text{Co}(10\bar{1}0)$ propre

Monocristal de $\text{Co}(10\bar{1}0)$

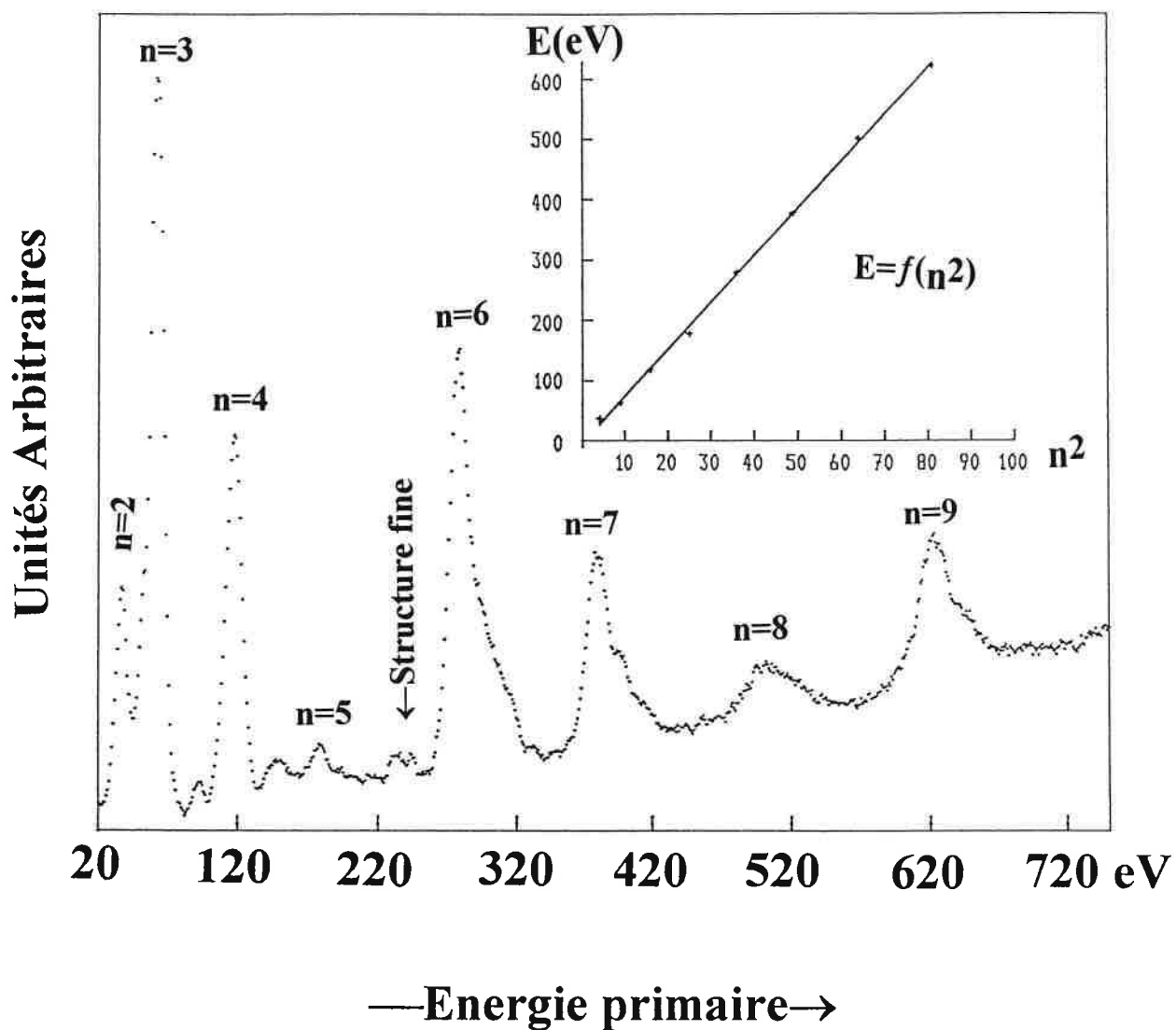


Tableau VI_T1.1-3:

Distances interplans obtenues par analyse de l'évolution en intensité de la tache spéculaire en fonction de l'énergie. Comparaison avec les résultats de .H.Over obtenus par LEED I-V complet :

Nos résultats				
$d_z=2.263$	$d_{12}=0.611$	$d_{23}=-$	$d_{34}=-$	$d_{45}=-$
	$d_{56}=0.726$	$d_{67}=1.474$	$d_{78}=0.730$	$d_{89}=1.509$
Résultats de [7] par LEED I-V complet				
-	$d_{12}=0.625$	$d_{23}=1.458$	$d_{34}=0.722$	$d_{45}=1.436$
	$d_{56}=0.724$	$d_{67}=1.403$	$d_{78}=0.730$	-

Le tableau VI_T1.1-4 résume tous les résultats de ce type obtenus pour les différents taux de recouvrement. Nous constatons que l'alternance de distances longues et courtes persiste dans tous les cas. Il apparaît aussi que la distance interplan d_z augmente avec le recouvrement. Ce comportement est tout à fait compatible avec une relaxation due à la taille des atomes et, en particulier, pour les plans $(5, \bar{3}, \bar{1})$ de platine de la structure $c(2 \times 2)$. Il est intéressant de constater que les premières distances d_{12} et d_{45} sont relativement grandes pour des dépôts très minces ($<1\text{ML}$ donc (1×1)) ce qui veut dire que les premiers atomes de platine, malgré une certaine accommodation aux paramètres dans le plan, s'adsorbent à des distances élevées de la surface de cobalt. Cependant après le dépôt d'une épaisseur critique (≈ 2.5 couches), il y a une évolution brutale vers une structure $c(2 \times 2)$ donnant lieu à des distances interplan bien plus petites pour les premiers plans. Un tel comportement pour la $c(2 \times 2)$ rejoint la discussion du paragraphe précédent et montre aussi que ce sont probablement tous les atomes de platine qui participent à la transition de surface $(1 \times 1) \rightarrow c(2 \times 2)$; ce point explique probablement la mauvaise qualité des diagrammes de la $c(2 \times 2)$ car une telle réorganisation doit être accompagnée par un grand nombre de défauts à grande distance.

Cette surstructure n'est donc stable que lorsqu'elle implique au moins deux plans atomiques, ce qui est compréhensible si le résultat d'une telle réorganisation est la création d'une structure de type fcc.

Tableau VI_T1.1-4:
Distances déterminées à partir des spectres de la réflexion
spéculaire en LEED :

	Réseau	Courtes distances			Longues distances			
Situation	d(Å)	d ₁₋₂	d ₃₋₄	d ₅₋₆	d ₄₋₅	d ₆₋₇	d ₈₋₉	d ₁₀₋₁₁
Co propre	2.263	0.611	-	0.726	-	1.474	1.509	1.604
0.5ML RT	2.266	1.173	-	0.809	1.741	1.574	1.584	1.486
1.1ML RT	2.268	1.066	-	0.781	1.745	1.533	-	-
2.4ML RT	2.280	0.603	0.734	0.718	-	-	1.470	1.552
3.4ML RT	2.387	0.746	-	0.706	1.497	1.505	1.512	-
7ML+flash à 340°C	2.217	1.270		-	1.800	1.575	-	1.657

VI.1.1.4 Conclusion partielle

La croissance du platine sur la face (10 $\bar{1}$ 0) est du type couche par couche accompagnée d'une transition structurale (1x1)→c(2x2) lors de la complétion de la deuxième couche d'adsorbat. L'interface est chimiquement abrupte. Cependant, une forte interaction chimique au niveau du premier plan de platine entraîne un transfert de charge localisé au niveau de l'interface. Ce phénomène explique la présence d'un état d'interface dans la bande de valence, induit par l'hybridation des niveaux 5d_{Pt} et 3d_{Co}. Dans toutes les expériences, même dans les meilleures conditions de préparation, l'ordre structural se dégrade avec l'épaisseur et le cliché LEED disparaît totalement pour des dépôts de platine supérieurs à 7 couches.

VI.1.2. Croissance du Pt sur le Co(10 $\bar{1}$ 0) à 300°C

Compte tenu de la qualité structurale des dépôts réalisés à température ambiante, il est intéressant d'étudier avec les mêmes techniques la croissance à des températures légèrement plus élevées. D'une manière assez générale, le recours à des températures de l'ordre de 150°C à 350°C, tant pour les études du même type que pour des multicouches ou superréseaux, peut favoriser l'épitanie. Il convient, selon le système considéré, d'ajuster la température pour limiter les processus d'interdiffusion.

Nous avons choisi de travailler à 300°C. Je ne présenterai, dans ce paragraphe, que les résultats et représentations les plus significatifs de la croissance à cette température.

VI.1.2.1. Résultats expérimentaux

VI.1.2.1.1. Analyse Auger

La figure VI.1.2-1 représente l'évolution du logarithme des intensités des pics de platine et de cobalt. L'évolution de $\ln(1-I_{PtNVV})$ ne suit plus une loi linéaire comme à RT mais trois régimes linéaires successifs. La courbe de $\ln(I_{CoMVV})$ montre seulement le premier changement de pente ce qui est compréhensible puisque la faible valeur du LPMI de cette transition lui confère un caractère très superficiel, donc une faible sensibilité au delà de 4 couches. Enfin l'évolution de $\ln(I_{CoLVV})$ est quasi linéaire avec une faible indication de la première brisure ; ici c'est la grande valeur du LPMI de la transition qui occulte les informations sur la croissance. Ce n'est donc que la courbe relative à l'adsorbat qui est sensible à la croissance pour toutes les épaisseurs.

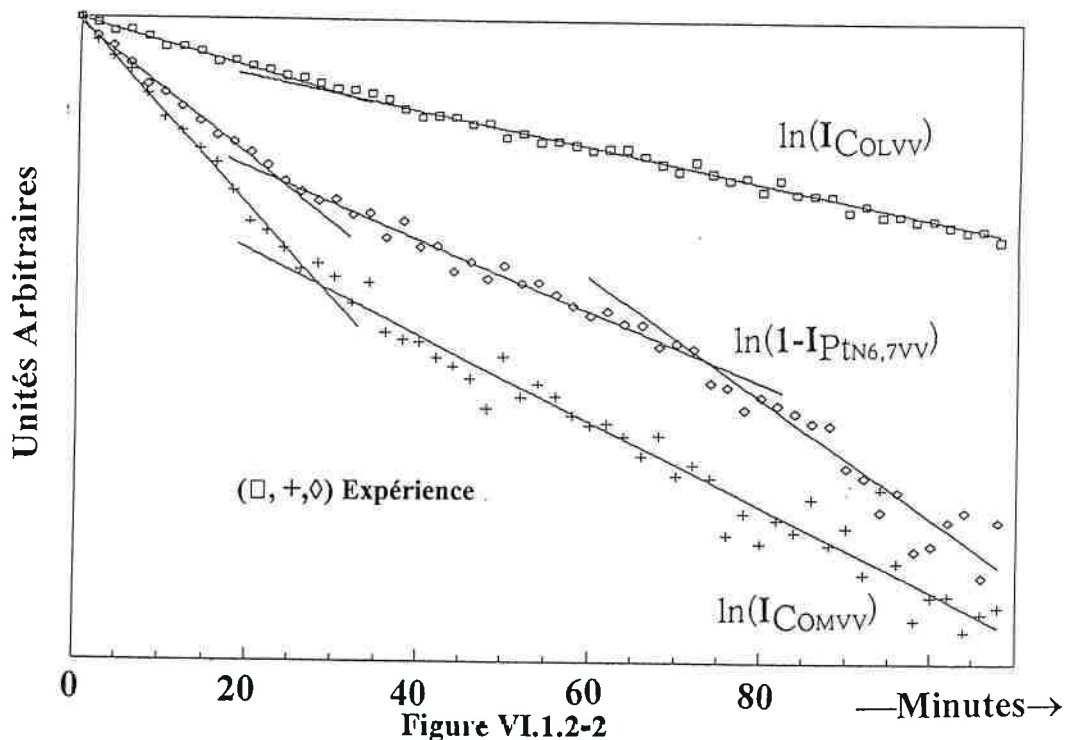
Considérons la représentation que j'ai proposée lors de la croissance à température ambiante ($I_{ads}/I_{sub}=f(I_{sub})$) avec un découpage en atténuations de monocouche identique à celui de la croissance à RT (figure VI.1.2-2). Le simple décompte du nombre de points dans chaque section montre que l'état d'atténuation du système semble stagner de plus en plus entre 2 et 4 monocouches (par rapport à l'atténuation attendue pour un couche par couche), pour ensuite repartir un peu plus franchement.

A partir des représentations plus classiques (figure VI.1.2-3 et VI.1.2-4), nous constatons qu'aucun accord n'est possible avec les modes de croissance les plus usuels (FvdM, VM, SK). En effet, si, à partir de la figure VI.1.2-3, un mode de croissance de type SK est envisageable, ceci n'est pas confirmé sur la figure VI.1.2-4. Un mode couche par couche est totalement exclu.

Figure VI.1.2-1

Cinétique de croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à une température de 300°C en représentation logarithmique.

Cinétique de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à T=300°C



Cinétique de croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à une température de 300°C en représentation $I_{Ads}/I_{Sub}=f(I_{Sub})$.

Cinétique de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à T=300°C

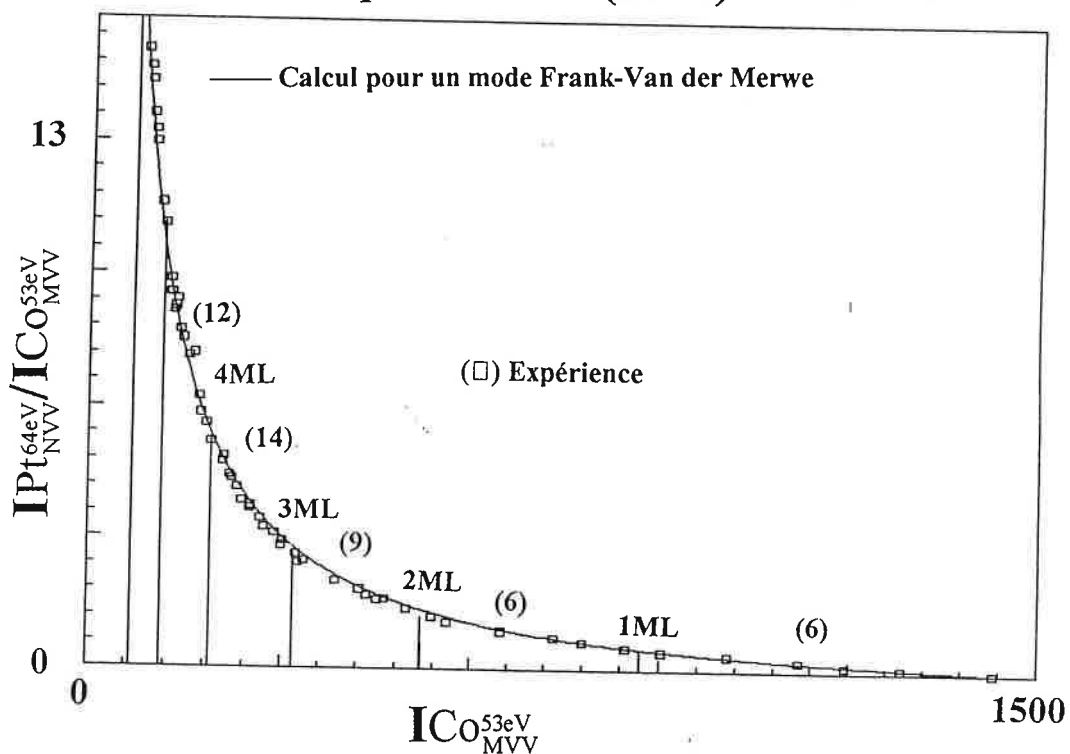


Figure VI.1.2-3

Cinétique de croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à une température de 300°C en représentation $I_{\text{Ads}}/I_{\text{Sub}}=f(t)$.

Cinétique de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)

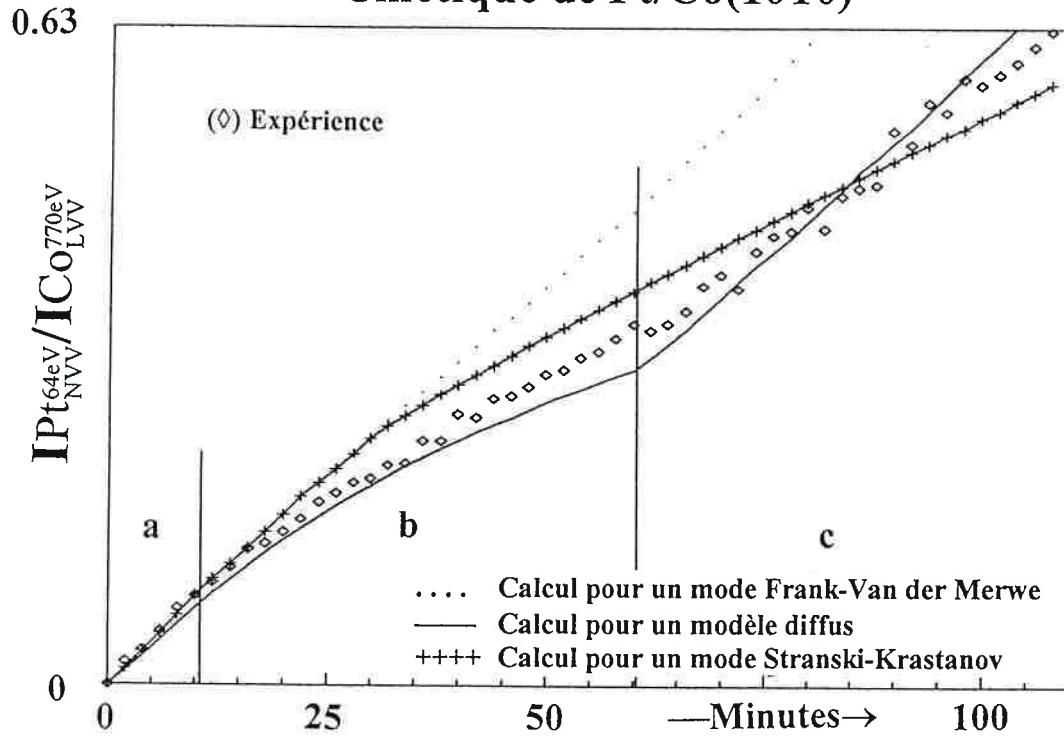
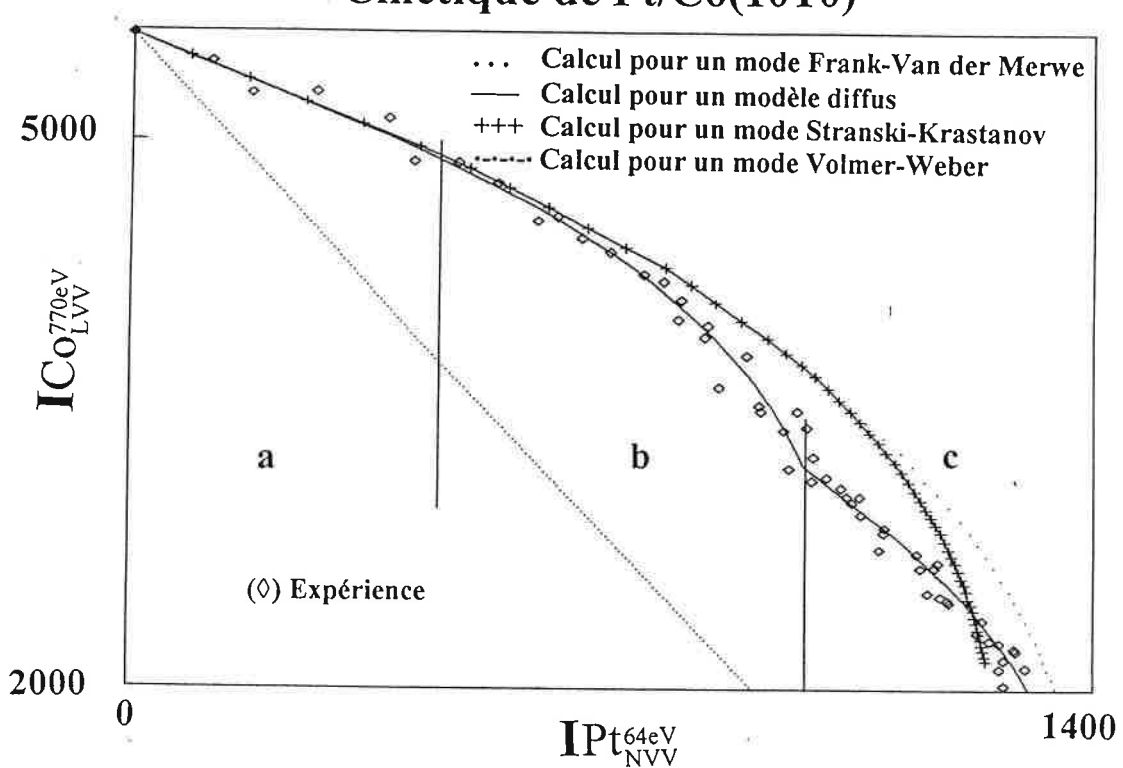


Figure VI.1.2-4

Cinétique de croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à une température de 300°C en représentation $I_{\text{Sub}}=f(I_{\text{Ads}})$.

Cinétique de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)



VI.1.2.1.2. Analyse structurale (LEED)

Afin d'étayer la discussion, j'ai suivi la structure cristallographique des dépôts par LEED (analyse de diagrammes et de l'intensité de la tache spéculaire). Nous avons réalisé des dépôts fractionnés sur le substrat chaud mais les clichés ont été observés après retour à la température ambiante. Les résultats sont reportés dans le tableau VI_T1.2-1. Le contraste des clichés est très bon dans tous les cas, ce qui implique une bonne cristallisation du dépôt. Les épaisseurs indiquées sont celles que l'on peut déduire de l'atténuation en considérant un modèle couche par couche (ce qui est faux ici !) et seront recalibrées une fois le mode de croissance établi (voir VI.1.2.2). Les paramètres $\|\vec{a}\|$ et $\|\vec{c}\|$ augmentent nettement avec l'épaisseur de platine déposée. Les distances déterminées par la réflexion de Bragg sont très homogènes : toutes les distances d_{ij} ont des valeurs proches. Pour les dépôts fractionnés les plus minces (1,1 et 2,5ML), la structure est de type quasi-incommensurable. Elle est stable puisque des recuits ultérieurs à 300°C ne l'affectent plus. Pour des dépôts plus épais (>3.4ML), le diagramme redevient de type (1x1) mais avec des paramètres plus grands que pour le cobalt d'origine.

Tableau VI_T1.2-1:

A - Evolution des paramètres de maille dans le plan en fonction de l'épaisseur de platine déposée, à 300°C, sur la face $(10\bar{1}0)$ du cobalt

Situation (300°C)	Paramètres (Å)	Energies (Volts)	Nb de taches	Structure
1.1ML _{éq}	a=2.53±0.08 c=4.14±0.09	25-600	170	Quasi-Incommensurable très bon contraste
2.5ML _{éq}	a=2.56±0.03 c=4.19±0.13	25-280	80	Quasi-Incommensurable très bon contraste
2.5ML _{éq} +300°C 90 '				

B - Evolution des paramètres de maille hors du plan en fonction de l'épaisseur de platine déposée, à 300°C, sur la face $(10\bar{1}0)$ du cobalt.

	Réseau	Courtes distances			Longues distances		
Situation (300°C)	d(Å)	d ₁₋₂	d ₃₋₄	d ₅₋₆	d ₆₋₇	d ₈₋₉	d ₁₀₋₁₁
1.1MLéq	2.286	1.067	0.898	0.793	1.513	1.478	1.491
2.5MLéq	2.281	0.939	0.803	0.746	-	-	-
3.4MLéq	2.351	1.013	0.869	-	1.530	1.425	1.479

VI.1.2.2. Discussion

A partir des principales données expérimentales, essayons de comprendre la façon dont ce système se comporte.

La figure VI.1.2-1 montre clairement que la croissance n'est pas couche par couche sur toute la durée de l'expérience, bien qu'une évolution linéaire dans un graphique en logarithme soit caractéristique d'un tel mode. Remarquons aussi que la troisième partie pour $\ln(1-I_{PtNVV})$ est parallèle à la première. Ce point suggère que le début et la fin de la croissance relèvent du même régime. Il en est de même avec la représentation de la figure VI.1.2-2, qui traduit aussi un ralentissement de l'atténuation puis une reprise de celle-ci. Dans la représentation de la figure VI.1.2-4, le début de la croissance coïncide avec un mode couche par couche.

Pour les deux premières étapes, la structure cristallographique est identique (quasi-incommensurable) ; de plus, elle est stable : des recuits ultérieurs ne provoquent pas de modification des intensités relatives en AES. Au delà de 3ML la structure redevient de type (1×1) .

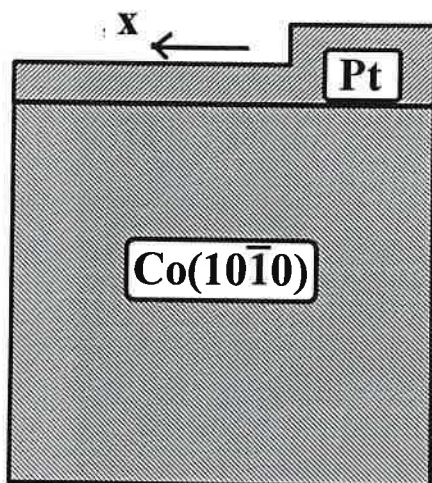
Par ailleurs, nous savons que le système Co-Pt est miscible au-dessus de la température ambiante.

Ces différents faits expérimentaux nous amènent à un modèle en trois étapes (figure VI.1.2-5) :

- (i) dans la première, la croissance du platine sur le $\text{Co}(10\bar{1}0)$ est de type couche par couche
- (ii) dans la seconde, un alliage de type $\text{Pt}_y\text{Co}_{1-y}$ croît suivant le même régime couche par couche.
- (iii) dans la dernière, il y a croissance du platine, en couche par couche, sur l'alliage.

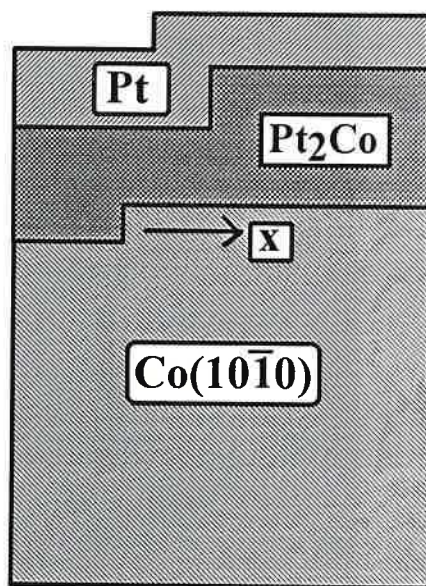
Figure VI.1.2-5

Représentation schématique des 3 étapes intervenant pour décrire la croissance de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à une température de 300°C.



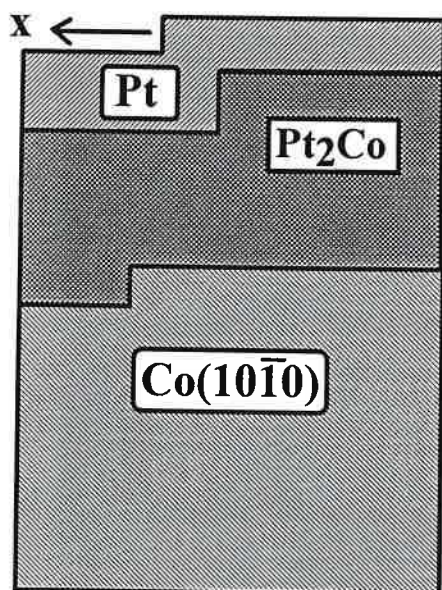
Première étape (A) :

Croissance d'une première couche en mode couche par couche.



Deuxième étape (B) :

Croissance d'un alliage de composition équivalente à Pt₂Co.



Troisième étape (C) :

Reprise de la croissance en mode couche par couche sur l'alliage.

La deuxième étape traduit la possibilité à 300°C de diffusion sur une faible épaisseur à partir de la surface. Le blocage de cette diffusion superficielle entraîne le retour au mode couche par couche.

VI.1.2.2.1. Ajustement

Afin d'étayer cette hypothèse, il est possible de faire appel à une modélisation de ces différentes étapes et remonter ainsi à la stoechiométrie de l'alliage. J'ai recherché le meilleur accord entre les courbes expérimentales et le mode en trois étapes. Dans ce cas, les variables sont les durées des deux premiers modes et la composition de l'alliage. J'ai procédé en considérant toutes les représentations possibles pour I_{PtNVV} , I_{CoLVV} et I_{CoMVV} simultanément, en minimisant les écarts quadratiques normalisés comme décrit au chapitre IV.

La courbe continue dans les figures VI.1.2-3 et VI.1.2-4 donne le meilleur accord avec le modèle. La croissance du platine sur le $Co(10\bar{1}0)$ à 300°C se décomposerait alors en une première monocouche de structure quasi-incommensurable puis en la croissance de 6 couches de Pt_2Co avec la même structure superficielle (la première couche servirait alors éventuellement de surfactant). Durant cette étape, les paramètres de maille du dépôt relaxent vers les paramètres du platine. Enfin, dans la dernière étape, la diffusion s'arrête et, les paramètres ayant relaxé, la croissance peut reprendre en couche par couche avec une structure (1x1) non équivalente au cobalt et sans surstructure. Une telle description repose sur l'hypothèse que l'alliage a une composition homogène en z. Si ce n'était pas le cas, un accord reste possible mais les calculs sont plus complexes. Le point important est qu'il faut prendre en compte une phase d'interdiffusion pour ajuster le calcul et l'expérience.

Cette analyse est renforcée par des mesures récentes de la composition faites par D.Raiser[8] en RBS (Rétrodiffusion coulombienne : Rutherford BackScattering). Pour un dépôt de 300Å de platine sur du cobalt polycristallin recuit durant une heure à 300°C, une zone diffuse de Pt_2Co est mise en évidence à l'interface Pt/Co. Cette méthode est très sensible à la présence d'alliage et permet une caractérisation plus fine. La convergence entre les résultats de l'analyse Auger et de RBS est intéressante à noter.

A partir de cette description de la croissance, nous pouvons recalibrer les épaisseurs évaluées par un modèle couche par couche (épaisseur équivalente (éq)). En nous basant sur les courbes de cinétiques Auger, nous pouvons déduire graphiquement les équivalences qui donnent accès aux épaisseurs effectives suivantes : $1.1ML_{éq}=1.1ML_{eff}$, $2.5ML_{éq}=3.7ML_{eff}$ et $3.4ML_{éq}=5.8ML_{eff}$.

VI.1.2.2.2. Structure

Jusqu'ici cette structure a été définie comme quasi-incommensurable car le cliché de diffraction est très similaire à celui d'une structure incommensurable (figure VI.1.2-6). Cependant, en considérant les ordres supérieurs à 1, il apparaît que les taches satellites ne restent pas à distances égales des taches principales (pour les différents ordres) selon l'axe c^* , ce qui serait le cas pour une structure typiquement incommensurable.

Comme indiqué sur la figure VI.1.2-6, il y a un angle de $\pm 6^\circ$ entre l'axe \bar{c}^* et les taches satellites. D'autre part, les taches d'ordre 1 selon \bar{a}^* ne présentent qu'un seul satellite et non deux comme pour une structure incommensurable. Enfin, nous avons vu que cette structure apparaît avant le début de la diffusion. Elle est donc caractéristique d'une couche pure de platine et non de l'alliage. Sa persistance durant la diffusion milite en faveur de la conservation d'une couche superficielle de platine de structure quasi-incommensurable au dessus de l'alliage Pt_2Co . La modélisation du cliché de diffraction est possible en faisant l'hypothèse d'une structure en deux domaines. Il y aurait formation de rangées de platine non parallèles aux rangées de cobalt sous-jacentes mais présentant un angle de $6^\circ(\pm 1^\circ)$ ou de -6° de façon tout à fait aléatoire par rapport aux rangées du substrat. Dans ce cas, la distance Pt-Pt est supérieure à celle de Co-Co et la direction \bar{c} est parfaitement respectée. Cette épitaxie de type rotationnelle est une façon de relaxer le paramètre de maille trop petit pour l'adsorbat dans une seule direction. Dans une telle structure, la densité est maximale pour le platine et donc aussi le recouvrement. Cette structure peut être considérée, au vu de ces paramètres, comme une face (110) de platine légèrement déformée. La forte densité de cet arrangement doit empêcher la diffusion du cobalt vers la surface. La structure réelle qui a permis de simuler le cliché de diffraction est présentée sur la figure VI.1.2-7 et VI.1.2-8.

Le tableau VI_T1.2-1 montre clairement la relaxation progressive des paramètres de maille, tant dans le plan ($a(4\%)$ et $c(3\%)$) qu'en dehors du plan ($d(3\%)$). Remarquons que les deux premières distances courtes d_{12} et d_{34} ($+70\%$ par rapport au cobalt) sont très grandes pour ces dépôts ; le platine se place donc à des distances du substrat grandes devant les distances usuelles pour le cobalt. Cette structure présente un caractère très fortement tétragonalisé par rapport à la maille de substrat initiale. L'alternance de distances longues et courtes persiste quoique sérieusement atténuée ici. Evidemment la relaxation progressive des paramètres, induite par la formation de l'alliage finit par ne plus justifier l'arrangement quasi-hexagonal en surface, d'où sa disparition après relaxation.

Figure VI.1.2-6

Structure cristalline de platine déposé sur du $\text{Co}(10\bar{1}0)$ à 300°C

(A) Diagramme typique de la surstructure ($E_p=73.2\text{eV}$).

(B) Simulation du diagramme basée sur une épitaxie rotationnelle $\pm 6^\circ$ ($E_p=73.2\text{eV}$)

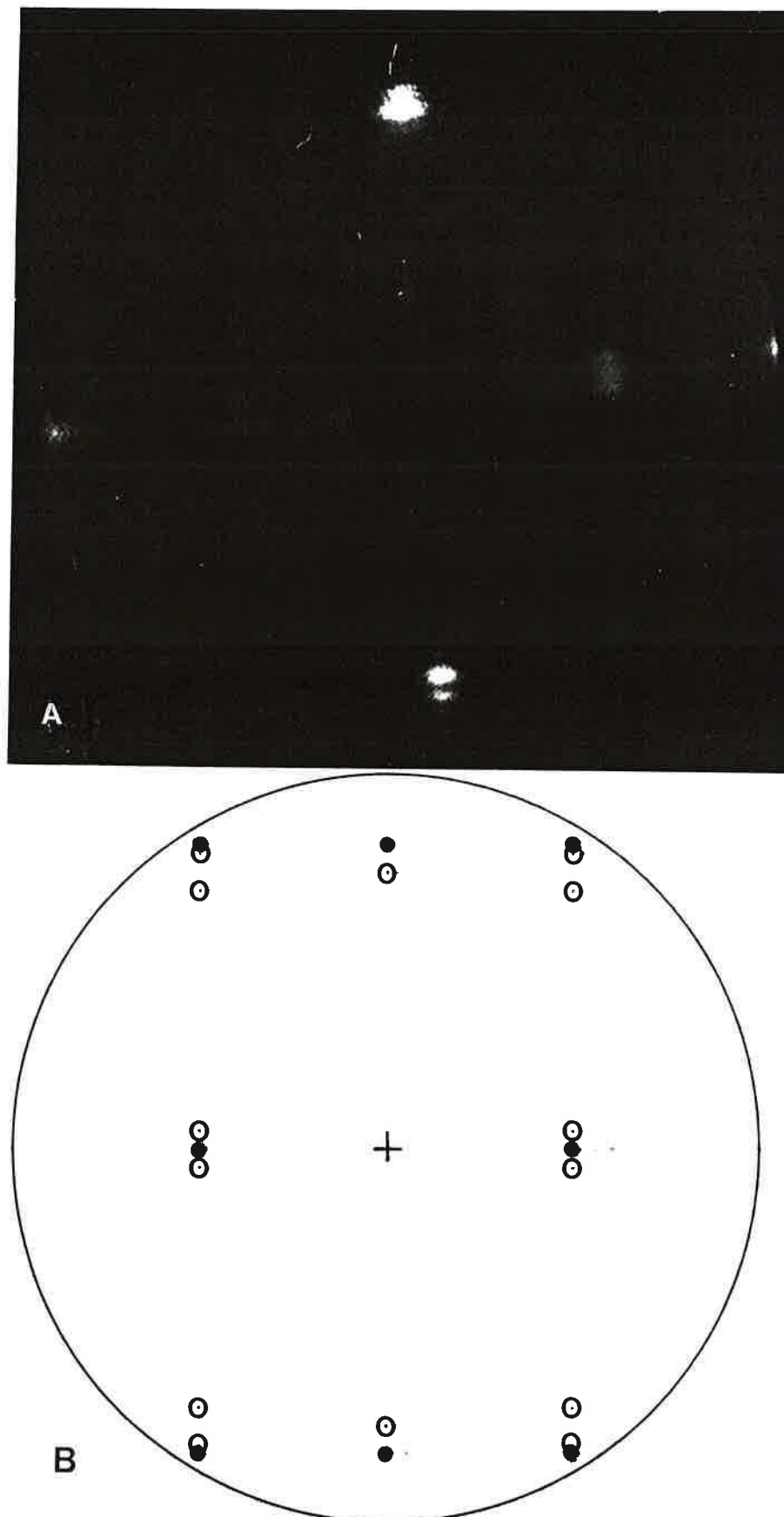


Figure VI.1.2-7

Représentation schématique de la maille de la surstructure observée pour des dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$) à 300°C.

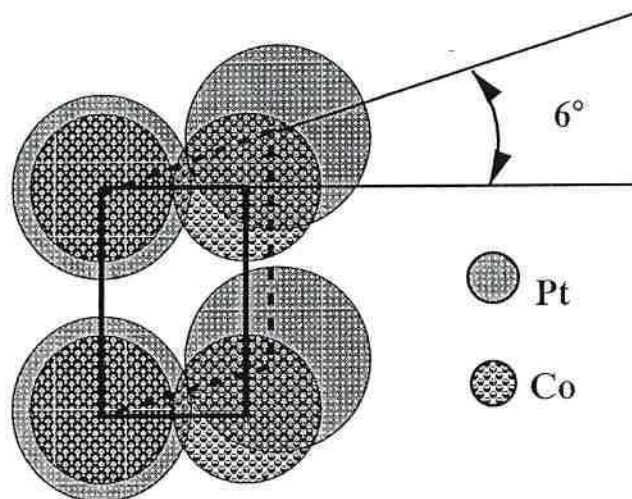
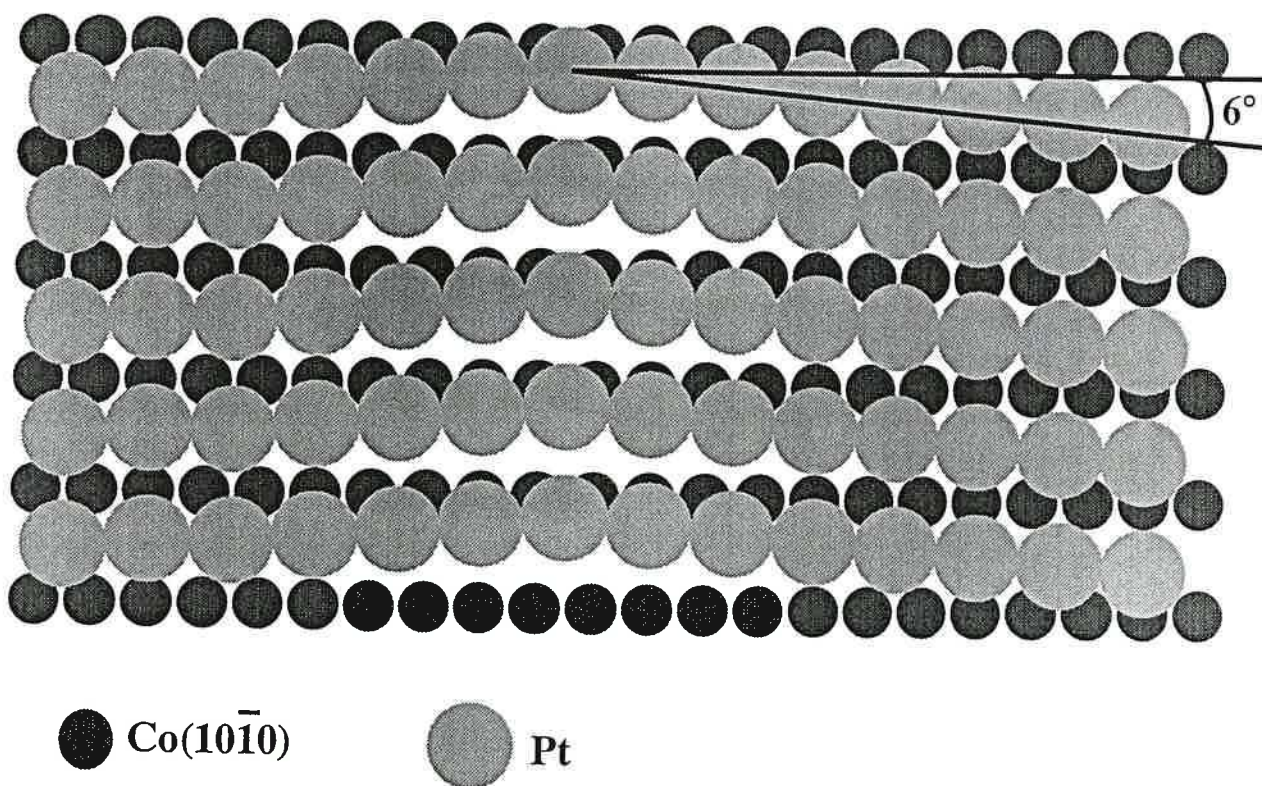


Figure VI.1.2-8

Représentation schématique d'une épitaxie rotationnelle dans l'espace direct avec $\pm 6^\circ$ comme angle de rotation.



Épitaxie rotationnelle

VI.1.2.3. Conclusion pour la croissance à 300°C :

Nous avons vu que, dans ces conditions expérimentales, la croissance pouvait se décrire en trois étapes de type couche par couche : (i) croissance d'une première couche de platine, (ii) croissance d'une zone diffuse d'environ 10Å de Pt₂Co (iii) croissance de platine sur l'alliage. La qualité structurale des dépôts est excellente. Une transition de surface apparaît pour environ 6ML_{eff} montrant le passage d'une structure en épitaxie rotationnelle à une structure de type (1x1) relaxée. Ceci montre, comme c'est prévisible, que la nature chimique de l'interface dépend de la température.

VI.1.3. Croissance du Pt/Co(0001) à température ambiante

La croissance sur la face basale (0001) présente un intérêt particulier car elle est structuralement extrêmement proche de la face (111)_{fcc}. D'autre part, les propriétés magnétiques de multicouches fcc réalisées selon cette direction sont les plus intéressantes. Une faible diffusion au niveau des interfaces est suspectée être à l'origine de ces propriétés.

VI.1.3.1. Résultats expérimentaux

La figure VI.1.3-1 donne l'évolution des pics Auger de basse énergie pour différentes épaisseurs de dépôt. Le taux d'évaporation a été choisi et maintenu constant à un niveau très faible ($\approx 1\text{ML}/30\text{minutes}$ pour les courbes que je présente) permettant d'obtenir une forte densité de points expérimentaux dans des conditions de résolution favorable. Les pics Co_{MVV} et Pt_{NVV} sont parfaitement résolus dans cette expérience (le point A est fixe dans la figure VI.1.3-1). L'invariance des points B et C démontre la stabilité du fond continu sur toute la durée de la croissance. Les intensités sont mesurées comme indiqué sur la figure VI.1.3-1 (par rapport à C puis soustraction de la valeur initiale avant dépôt). Les pics Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} sont suffisamment bien résolus pour pouvoir être mesurés indépendamment. La figure VI.1.3-2 présente leurs variations normalisées respectives. Cette évolution n'est parfaitement corrélée qu'après 4ML. J'ai donc choisi de prendre, pour la suite de l'exploitation, la somme des intensités $\text{IPt}_{\text{NVV}} = \text{IPt}_{\text{N6VV}} + \text{IPt}_{\text{N7VV}}$.

La cinétique de croissance en représentation $I=f(t)$ pour les pics $\text{Pt}_{\text{N6+7VV}}$, Co_{MVV} et Co_{LVV} est donnée sur la figure VI.1.3-3. Ces courbes présentent des anomalies par rapport à un comportement exponentiel jusqu'à environ 4ML. Le mode de croissance n'est donc probablement pas couche par couche mais doit en rester assez proche.

Le tableau VI-T.1.3-1 résume l'évaluation des paramètres cristallographiques (dans le plan et hors du plan) pour des dépôts fractionnés de platine. Le paramètre c (hors du plan), déduit des courbes LEED I-V (figure VI.1.3-4), n'évolue pratiquement pas. Le paramètre a (dans le plan) est proche de la valeur du cobalt pour les dépôts les plus minces.

Figure VI.1.3-1

Evolution de la forme des spectres Auger de basse énergie lors de dépôts de Pt/Co(0001) à température ambiante pour une résolution de 1.5eV

Dépôts de Pt/Co(0001) à T_{amb}

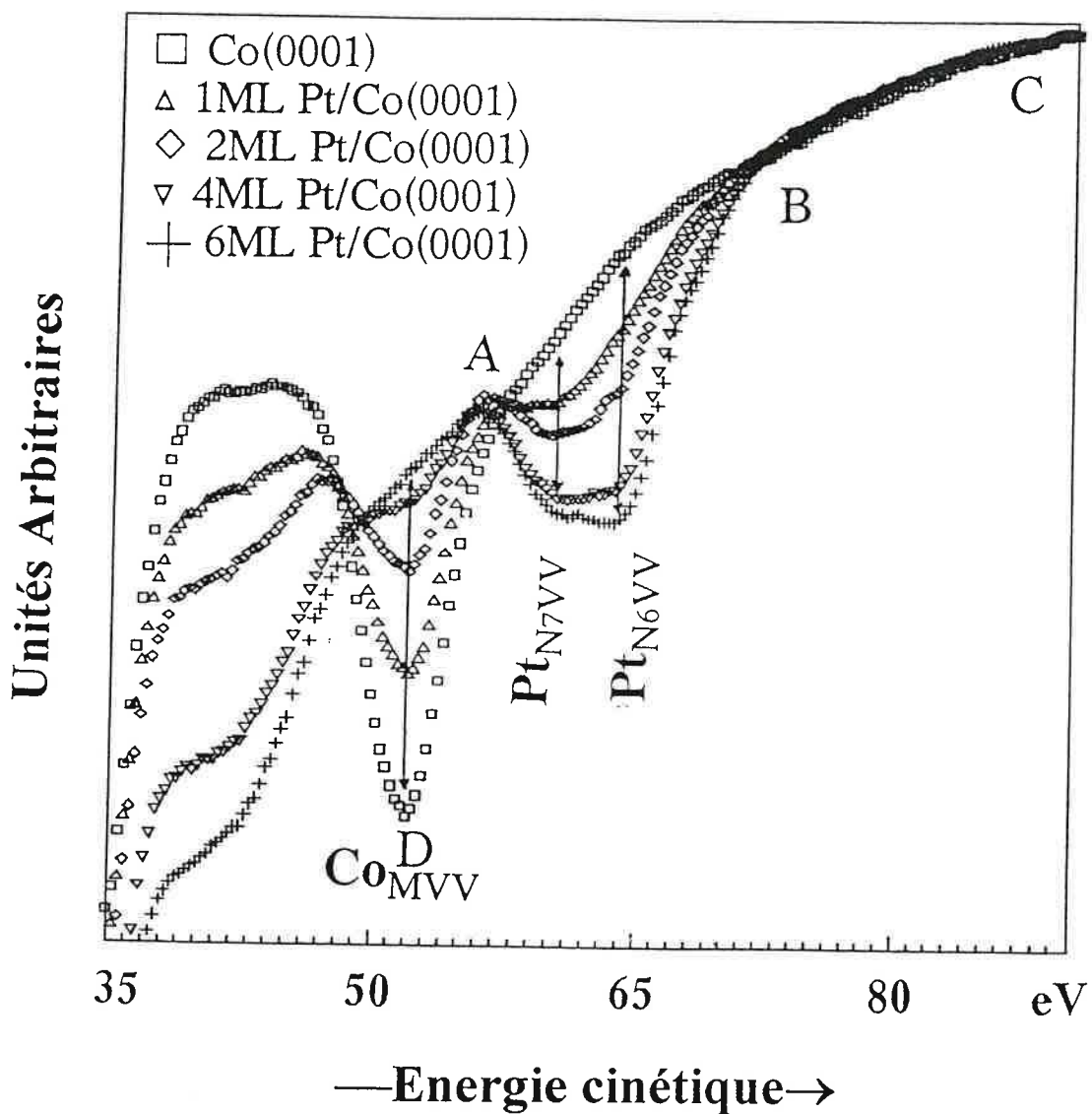


Figure VI.1.3-2

Evolution relative des pics Auger Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} en fonction de l'épaisseur de platine déposée.

Cinétique de Pt/Co(0001) à T_{amb}

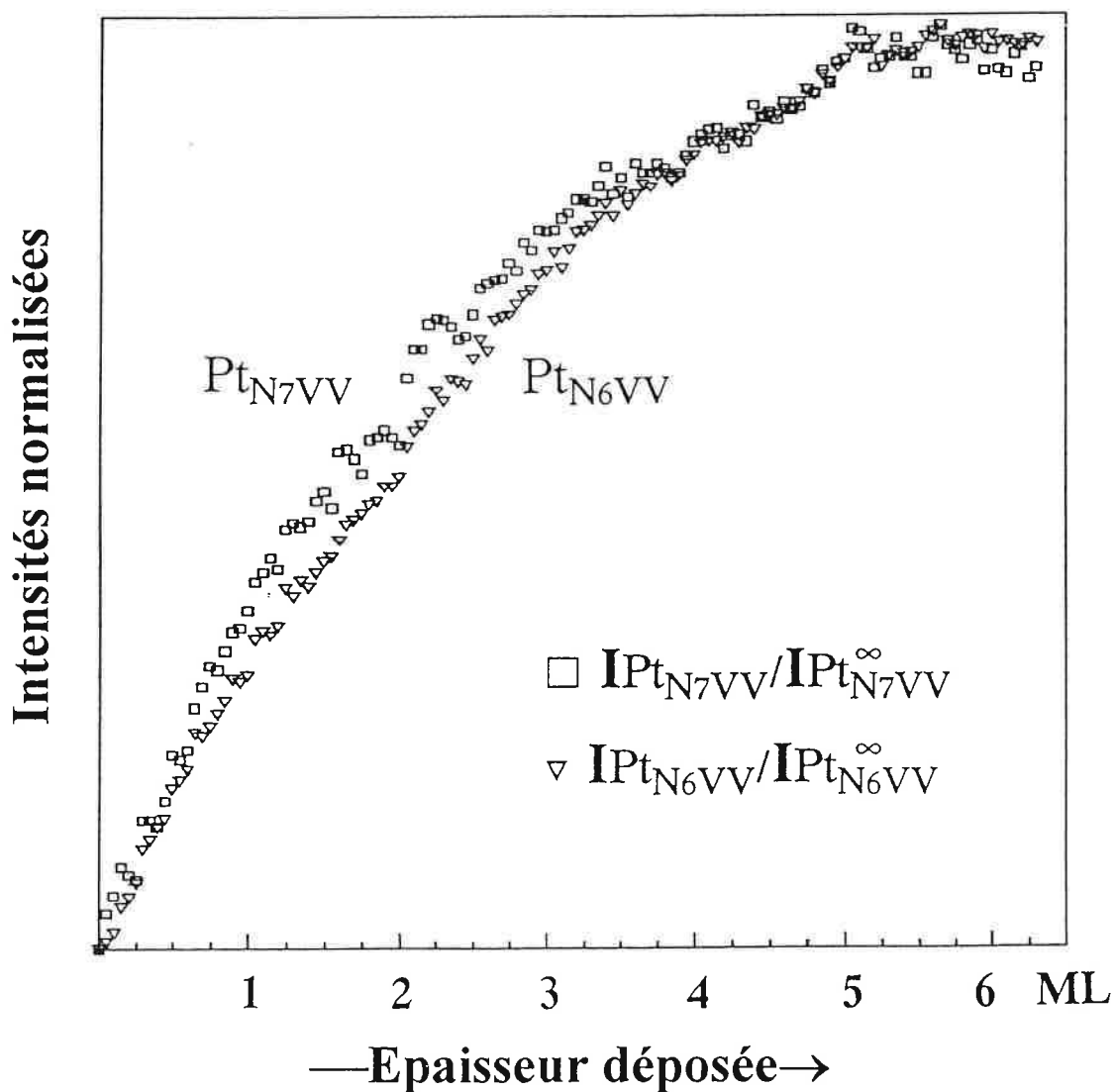
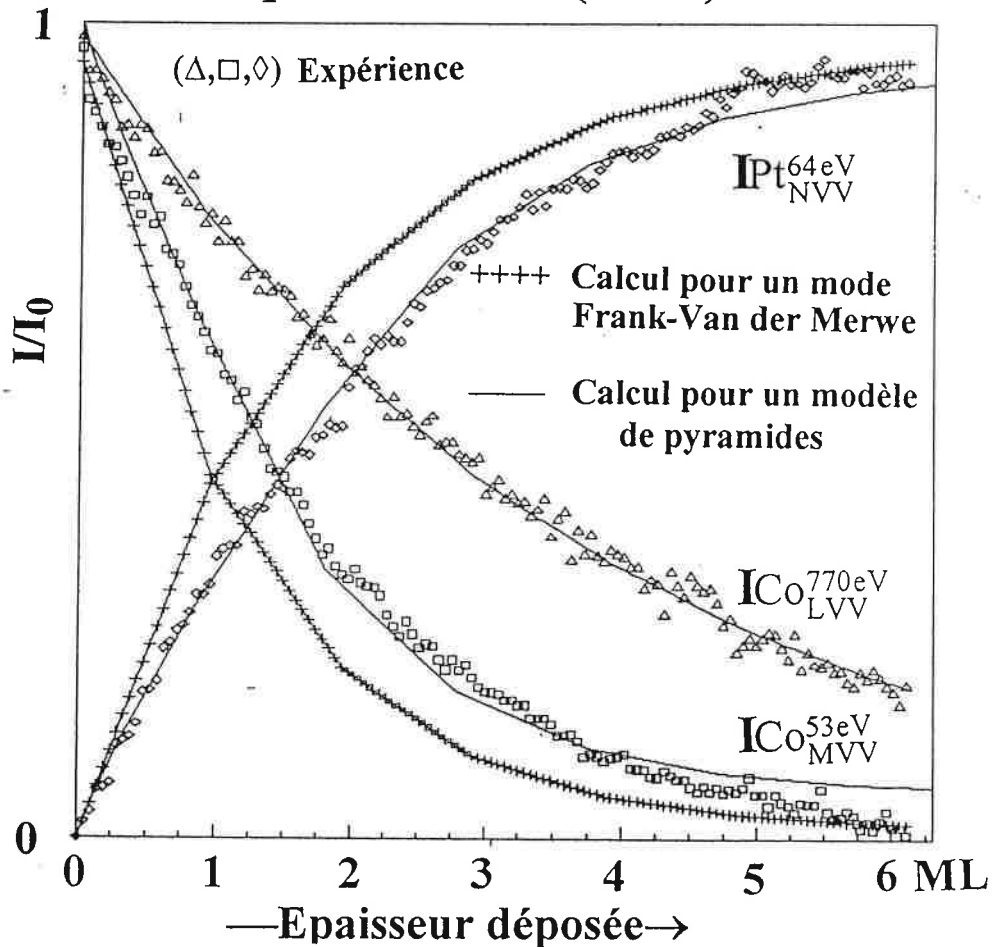


Figure VI.1.3-3

A : Cinétique de croissance de Pt/Co(0001) à température ambiante en représentation $I=f(t)$.

Cinétique de Pt/Co(0001) à T_{amb}



B : Représentation des pyramides utilisées pour le modèle de croissance.

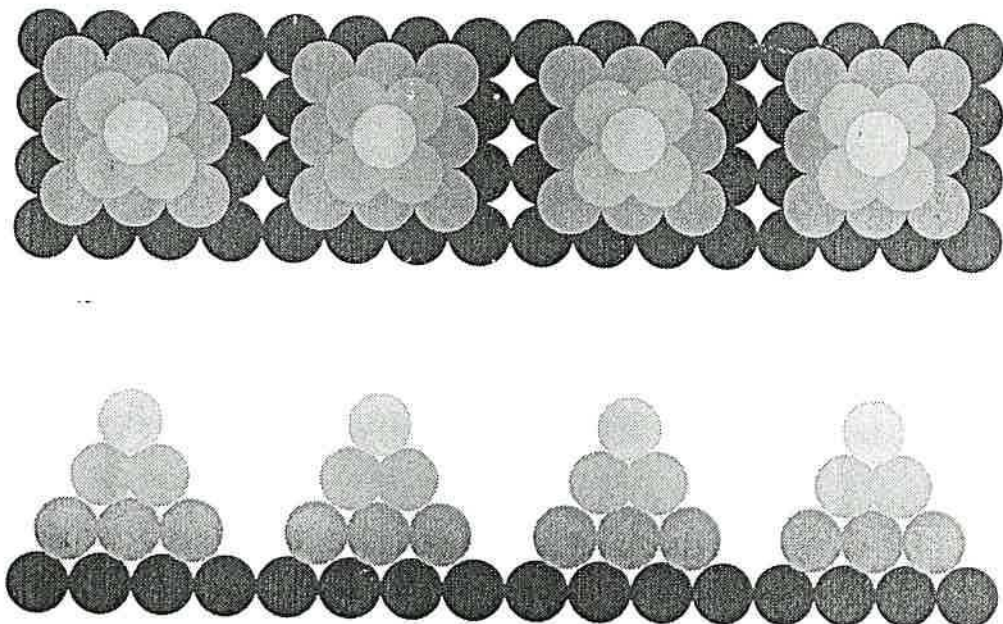


Figure VI.1.3-4

Courbes I(V) en LEED pour la tache spéculaire, dans le cas de dépôts de platine sur du Co(0001) à température ambiante.

Dépôts de Pt/Co(0001) à T_{amb}

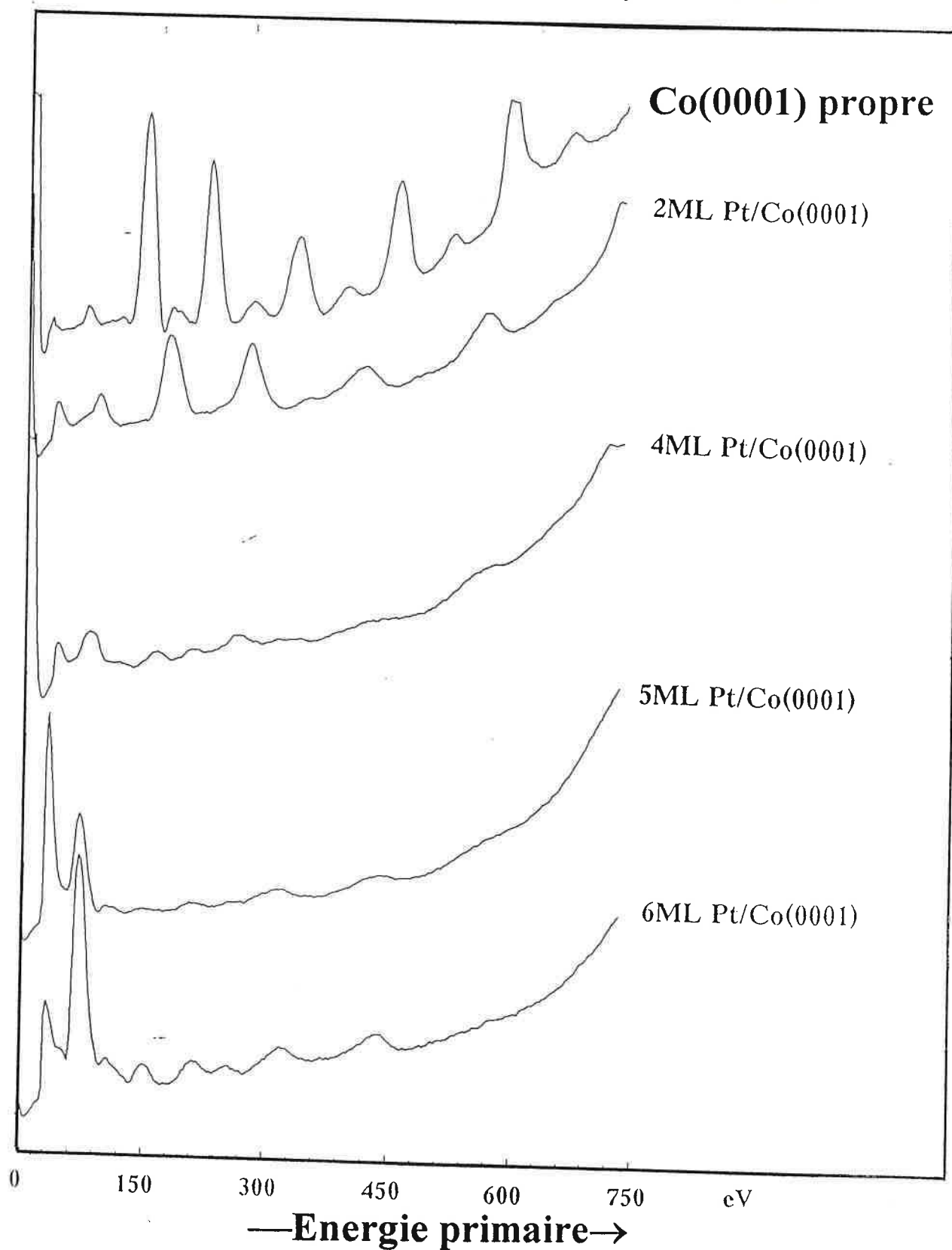
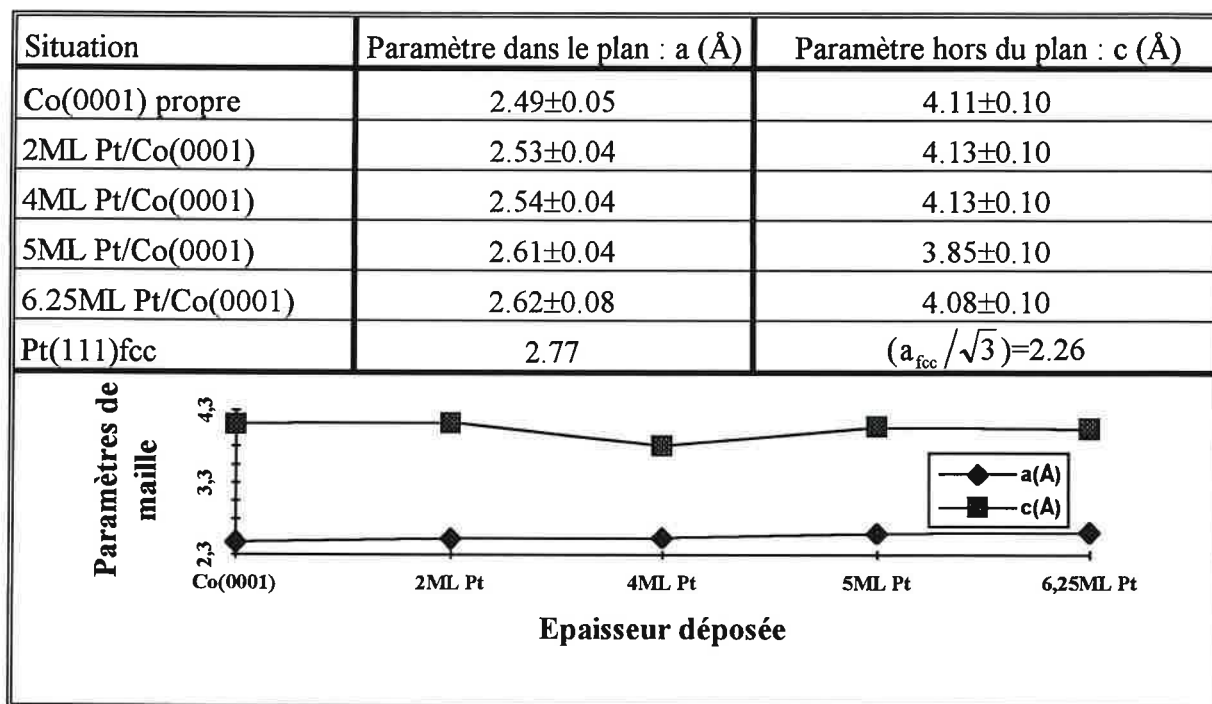


Tableau VI_T1.3-1:

Evolution des paramètres de maille dans le plan et hors du plan
en fonction de l'épaisseur de platine déposée sur la face (0001)
du cobalt :



Les diagrammes LEED sont toujours bien contrastés et restent caractéristiques, pour tous les dépôts, d'une symétrie d'ordre 6 hcp (extinction simultanée de toutes les taches) et non d'une symétrie d'ordre 3 fcc (extinction sélective 3 par 3) qui est attendue pour du Pt(111)_{fcc}. La différence entre les clichés obtenus pour une face (111)_{fcc} et (0001)_{hcp} est liée à l'empilement (ABCABC...ou ABAB...). Ce point peut être aisément mis en évidence dans le cas d'une marche monoatomique (ce dont toute surface est largement dotée) :

(i) Pour une face (111), les mailles sur deux demi-plans séparés par une marche monoatomique sont les mêmes. Le cliché donne lieu à deux familles de taches de symétrie 3.

(ii) Pour la face (0001), les mailles se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 60°. Le diagramme résulte alors de la superposition de deux clichés (111) tournés de 60° ; celui-ci montrera alors une symétrie d'ordre 6, même pour de faibles énergies.

La différence entre ces deux types de clichés est montrée dans les simulations de la figure VI.1.3-5 que l'on peut comparer aux photos.

VI.1.3.2. Discussion

VI.1.3.2.1. Croissance

Quelles que soient les valeurs de LPMI utilisées, aucun accord n'a pu être obtenu avec un mode FvdM. En partant des valeurs de LPMI déduites de la croissance Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) nous obtenons un accord correct au delà de 4ML mais un déficit d'atténuation persiste jusqu'à cette épaisseur. Un tel déficit en atténuation peut être dû, soit à la formation d'un alliage comme dans le cas de la croissance à 300°C (Cf. VI.1.2) soit à la formation de cristallites.

Le retour vers 4ML aux valeurs attendues pour un mode FvdM milite pour une croissance en cristallites des premières couches avant coalescence.

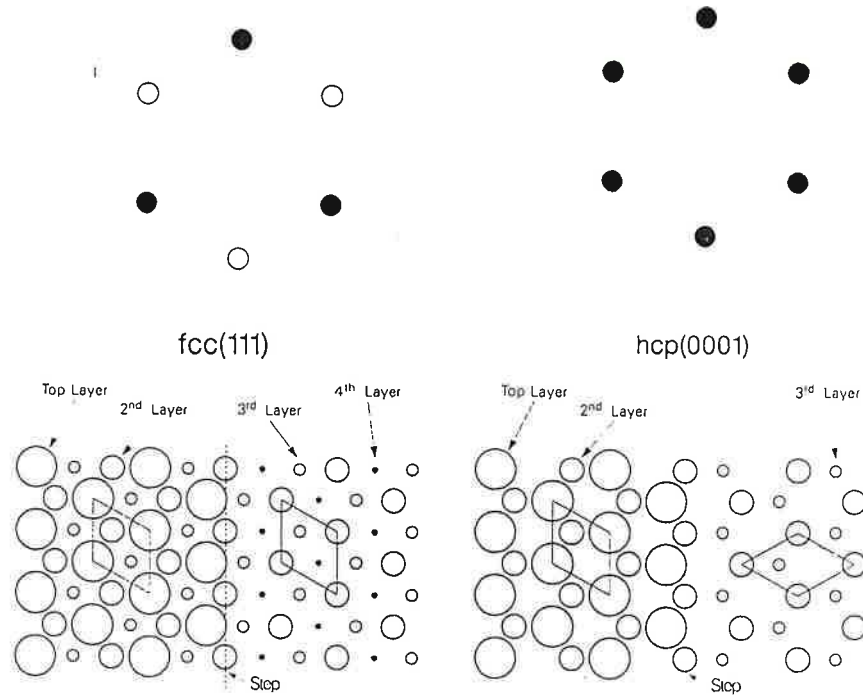
Considérons à présent l'évolution du diagramme de diffraction pour mieux décrire la croissance. L'observation la plus remarquable est que l'épitaxie est excellente. Rien ne permet de distinguer les clichés obtenus sur les dépôts les plus minces de ceux obtenus sur le substrat. De plus, le paramètre de maille dans le plan de l'adsorbat est en bon accord avec celui du substrat. Un tel comportement est caractéristique d'une topotaxie (adaptation totale au réseau sous-jacent).

La position en énergie des pics de LEED I-V n'est indexable que dans un réseau hcp avec un paramètre proche de celui du cobalt (les déplacements relatifs des pics ne sont pas forcément significatifs dans la figure VI.1.3-4 car l'angle de décentrage n'est pas toujours le même et induit à lui seul une homothétie de la courbe). Ceci est d'autant plus évident si nous comparons la forme de ces courbes avec celle de Stair et coll.^[9] pour du Pt(111) pour un angle polaire équivalent (figure VI.1.3-6). La structure, en vertu de ces données, est très probablement hcp, mais plusieurs domaines fcc à 60° ou des assemblages d'empilements localement hcp (ABABabcabc+ABABcbacba... pour des régions plus petites que le domaine de cohérence du LEED) mais globalement fcc avec des défauts d'empilement peuvent donner le même comportement en LEED. Seules des expériences angulaires (XPD) ou de LEED dynamique complet pourraient trancher définitivement la question. De telles expériences sont engagées.

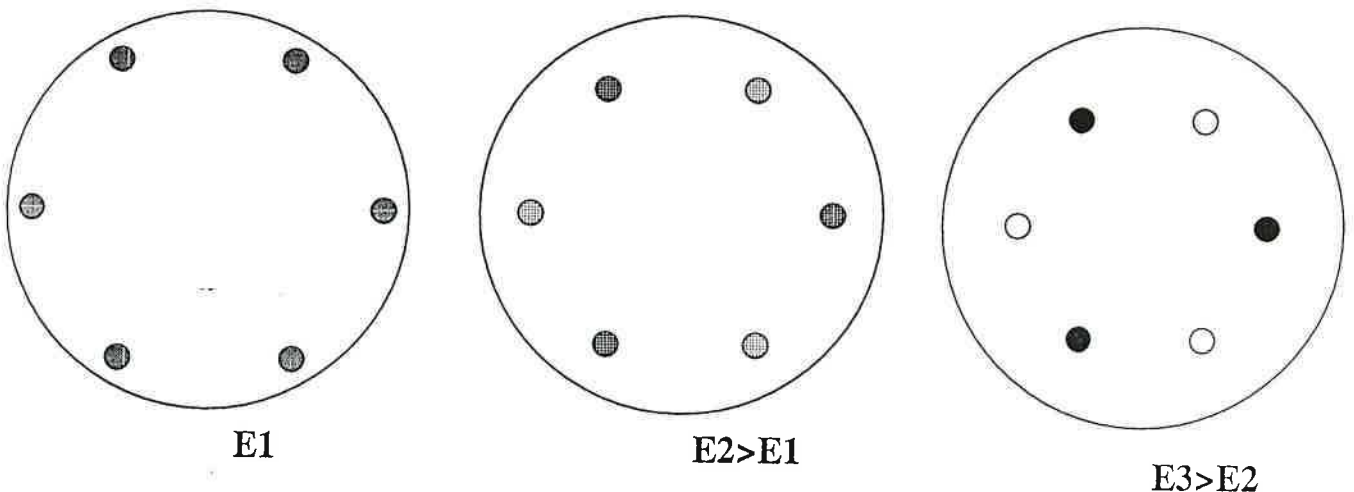
Analysons cette situation d'épitaxie. Le désaccord de réseau dans les trois directions cristallographiques est de 10%, ce qui veut dire que les atomes de platine des premières couches sont très comprimés. Des couches parfaites de platine dans cette structure représenteraient une énergie élastique considérable. L'adaptation au réseau de cobalt due à une très forte interaction Co-Pt prend probablement le pas sur la tendance à l'étalement. Cette

Figure VI.1.3-5

A : Représentation de la structure dans l'espace direct (avec une marche monoatomique) et réciproque (symétrie d'ordre 3 et 6) pour des faces (0001)hcp et (111)fcc.



B : Représentation de l'évolution des diagrammes en fonction de l'énergie primaire. Pour une face (111)fcc l'aspect plus ou moins grisé est proportionnel à l'intensité des taches alors que pour une face (0001) les intensités de toutes les taches sont identiques.



épitaxie est ainsi compatible avec la croissance de cristallites. Il me faut être plus précis quant à la forme et à la distribution des îlots pour expliquer les observations de diffraction LEED. La première idée est que la symétrie hexagonale vue en LEED soit une contribution du substrat au travers des régions libres de cristallites dans les premiers stades de la croissance. Mais cette symétrie, qui persiste pour des dépôts épais pour lesquels le substrat est couvert est bien caractéristique du platine déposé. Cette structure pour le platine correspond à une surdensification par rapport à sa face (111)fcc. Notons que de tels phénomènes sont déjà connus pour les métaux nobles dont les reconstructions s'accommodent de la surdensification par la présence de nombreuses dislocations d'interface.

Quelle forme d'îlot est envisageable? Sur la base des valeurs de LPMI déterminées pour le système Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) et en considérant un mode faisant intervenir des îlots pyramidaux (Cf. III.1.1), nous pouvons ajuster la hauteur maximale de ces îlots. Le meilleur accord est obtenu pour une hauteur de 4 étages. Ceci représente une très forte densité d'îlots de faible extension traduisant une croissance proche d'un mode couche par couche stricto sensu. Au delà de 4ML, les îlots finissent par coalescer. La forme exacte des petits îlots ne peut être déterminée par une approche de ce type. Ils sont choisis de forme pyramidale par commodité de calcul. Le point important est la nécessité de les introduire pour rendre compte de la cinétique de croissance

VI.1.3.2.2. Forme des raies Auger - moment induit sur le Pt

Les raies Auger Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} présentent une évolution importante de leurs intensités relatives. La figure VI.1.3-1 montre que ces modifications ne peuvent pas être liées à l'influence de la forme du fond continu. La différence de concavité entre les deux courbes dans la figure VI.1.3-2 ne peut pas être attribuée à des différences de LPMI. Ces deux transitions ne sont séparées que de 3eV et une partie des courbes (4-6ML) coïncide. L'effet accompagne la croissance mais ne la conditionne pas. Tout se passe comme si ce changement d'intensités relatives traduisait l'évolution d'une caractéristique physique qui dépend de l'épaisseur déposée. Rappelons que l'évolution inverse a été observée pour l'interface Co/Pt(100)[3]. Dans ce cas, la croissance est faiblement diffuse et proche du mode couche par couche. Il faut donc rechercher une interaction localisée au niveau de l'interface (puisque'il y a renversement des intensités relatives) car cet effet existe que le platine soit l'adsorbat ou le substrat.

Nous avons vu dans la partie III.1.1 consacrée à l'analyse Auger qu'une évolution relative de deux transitions de type XVV où X est un niveau profond splitté par interaction de type spin-orbite (par exemple) était possible lors de la modification de l'état d'aimantation des atomes. Les variations d'intensité relative sont essentiellement conditionnées par la densité d'états au niveau de Fermi pour chacune des sous-bandes de spin ; ces densités déterminent en

Figure VI.1.3-6

Courbes de LEED I-V pour du Pt(111) monocristallin dans des conditions proches de celles de notre étude. [Stair et coll. *Phys. Rev.* **B11**, 623(1975)]

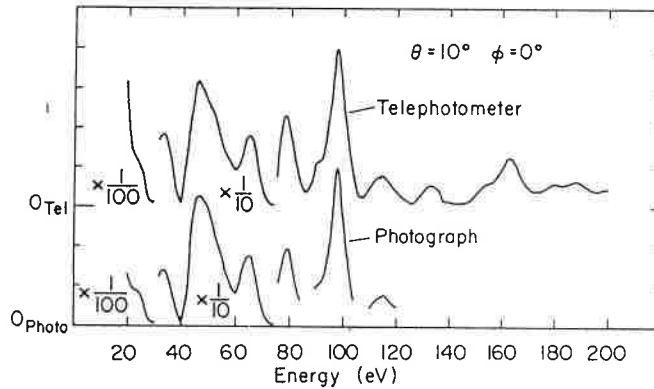


Figure VI.1.3-7

Evolution du rapport I_{PtN7VV}/I_{PtN6VV} en fonction de l'épaisseur de platine déposée sur la face (0001) du cobalt.

Dépôts de Pt/Co(0001) à T_{amb}

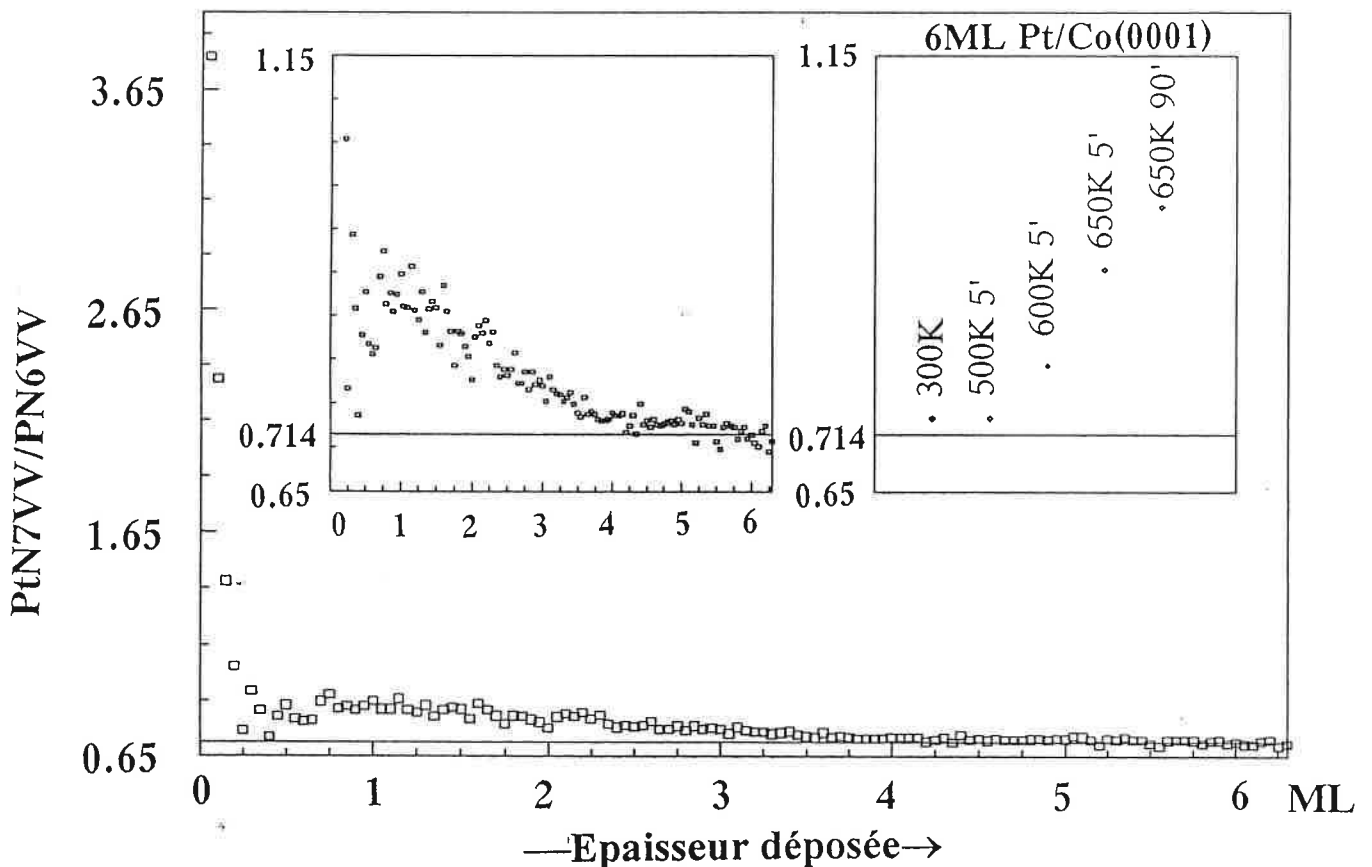
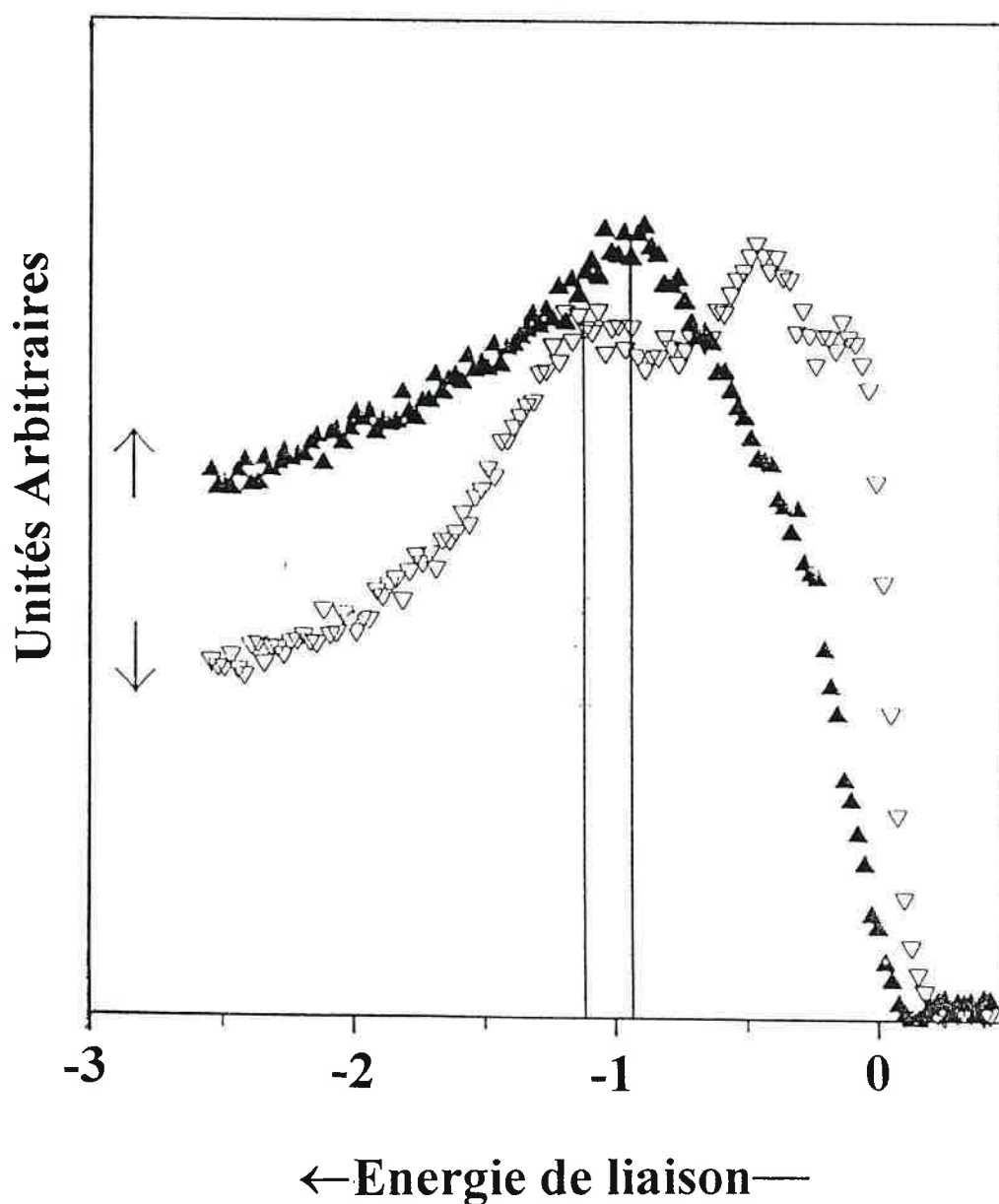


Figure VI.1.3-8

Bande de valence résolue en spin pour 1 couche de platine déposée sur du Co(0001) dans une géométrie d'émission quasi-normale avec une énergie primaire de photons de 21.2eV. Courbe adaptée de W.Weber, *JMMM* **121**(1993)156.

Dépôts de Pt/Co(0001) à T_{amb}



fait le moment magnétique porté par chaque atome. Ainsi une aimantation induite sur des atomes non magnétiques au départ modifie les densités d'états relatives au niveau de Fermi. Cette modification de la bande de valence est alors ressentie pleinement par les transitions Auger, leurs probabilités de transition étant conditionnées par les densités d'états des deux sous-bandes de spin de la bande de valence.

Seul le rapport entre les probabilités de transition peut être mis en correspondance avec le rapport des intensités des pics Auger. La figure VI.1.3-7 représente le rapport $R = I_{\text{Pt}N7\text{VV}} / I_{\text{Pt}N6\text{VV}}$ des intensités. Ce rapport expérimental tend et atteint à 4ML la valeur correspondant à des atomes de platine non magnétique. R est très grand pour des dépôts inférieurs au quart de la monocouche. Nous avons vu pour la croissance du platine sur la face $\text{Co}(10\bar{1}0)$ que ce rapport présentait une tendance inverse pour les très faibles épaisseurs. L'évolution ultérieure est cependant la même. J'attribue donc ces grandes valeurs du rapport pour les épaisseurs faibles aux incertitudes sur les mesures qui sont proportionnellement très grandes pour des nombres petits.

Le rapport devient maximal pour une atténuation correspondant à une monocouche. Comme le mode de croissance n'est pas parfaitement couche par couche, ceci correspondra à une quantité de matière légèrement supérieure à la monocouche. La formulation donnée en III.1.1 permet d'évaluer le moment magnétique m induit par atome si nous nous souvenons que seule la différence entre le nombre d'électrons up et down pour le niveau considéré intervient.

Le rapport pour 1ML vaut environ 0.9, ce qui devrait donner un moment par atome de $m = 0.325\mu_B$. Evidemment ce calcul sommaire suppose que tous les électrons de la bande de valence du platine participent au processus. Ceci est difficile à estimer ; en particulier, que deviennent les électrons à caractère "s"? Si seulement 8 électrons participent, le moment tombe à $m = 0.250\mu_B$. C'est donc plutôt un ordre de grandeur du moment maximal que je donne ici. Le reste de la courbe VI.1.3-7 s'interprète en ne considérant aucun moment dans les couches suivantes mais simplement une atténuation du moment existant sur le platine au niveau de l'interface. Si, effectivement, les couches suivantes ne sont pas magnétiques, la valeur de m ainsi obtenue semble cohérente avec les mesures effectuées par MXD sur des multicouches Co-Pt, du moins pour l'ordre de grandeur (les moments mesurés alors par atome sont plus petits mais intègrent plus d'atomes).

Récemment le caractère magnétique du platine au niveau de cette interface a été clairement observé par photoémission résolue en spin par W.Weber^[10]. Je présente dans la figure VI.1.3-8 la bande de valence (courbe de W.Weber). Il faut voir le déplacement de la

structure associée au Pt5d. Ce résultat conforte mon interprétation de la forme des raies Auger basse énergie du platine.

VI.1.3.3. Conclusion pour la croissance sur Co(0001)

Les résultats de LEED et AES peuvent être interprétés en considérant une croissance proche d'un mode couche par couche mais avec développement d'une forte densité de cristallites de faible extension pour des dépôts inférieurs à 4ML. La structure cristalline des dépôts est très bien définie et semble être hcp. Notons que, dans ce cas, le fait que les cristallites soient en très bonne épitaxie avec le substrat pourrait expliquer le mauvais étalement du dépôt. Un comportement similaire a été récemment mis en évidence par STM pour le système Co/Cu(111)^[11] : alors que l'analyse Auger donne des résultats très proches d'un mode couche par couche, l'étude par STM permet de conclure à une croissance de petits îlots dont la coalescence n'est pas parfaitement réalisée aux épaisseurs considérées (jusqu'à 5ML).

Par ailleurs, si l'évolution des raies Auger Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} rend compte d'un magnétisme induit sur le platine à l'interface, l'influence de celui-ci sur la croissance reste une question ouverte.

VI.1.4. Croissance du Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) à température ambiante

Nous allons à présent aborder le cas d'une face plus ouverte que la face (10 $\bar{1}$ 0). Pour cette face, nous observerons un comportement structural très différent.

VI.1.4.1. Analyse Auger :

Tout comme pour la face (10 $\bar{1}$ 0), le choix d'une bonne résolution entraîne des modifications importantes du fond continu. Aussi tous les spectres que je vais présenter ici sont-ils traités.

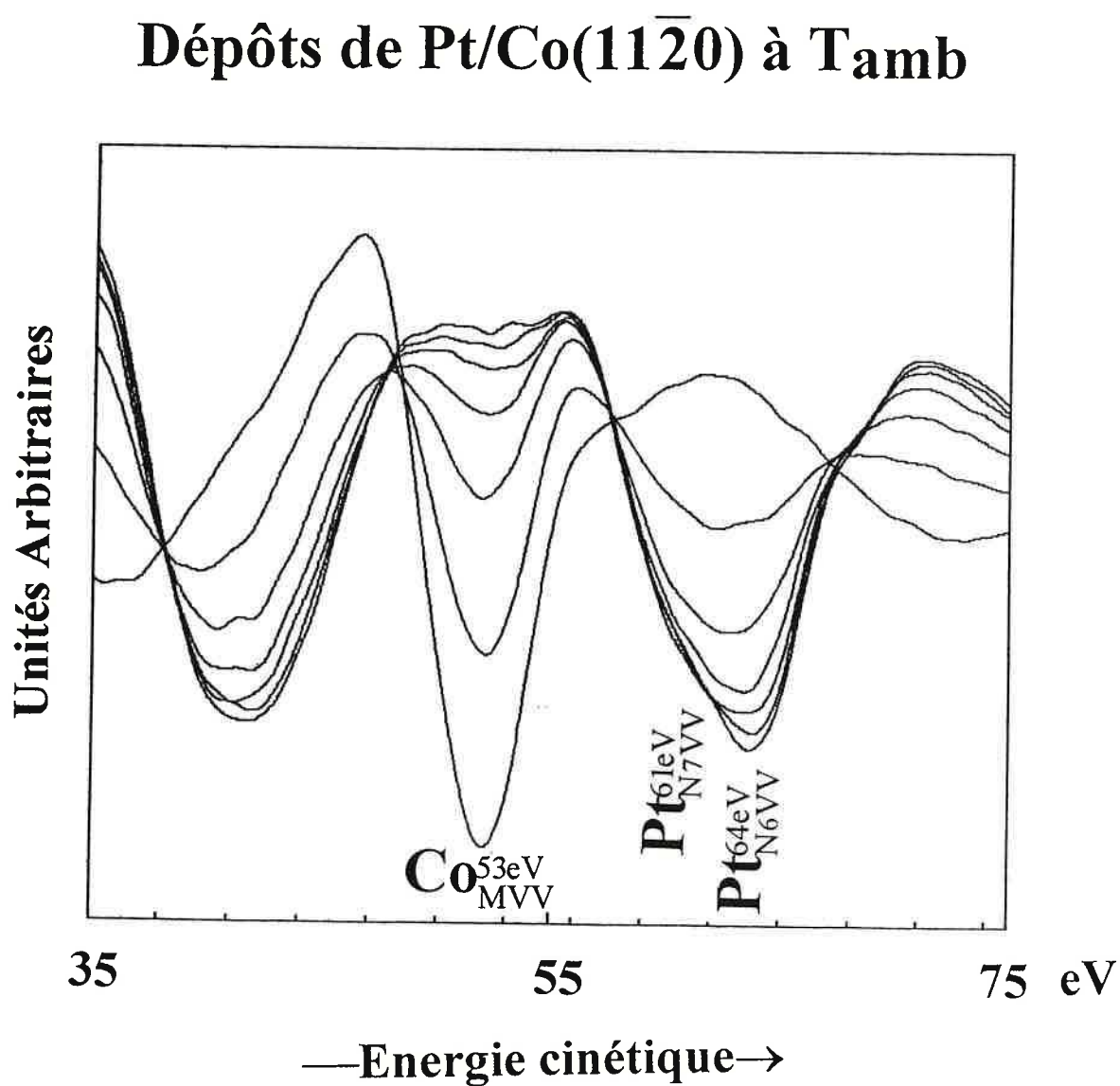
La figure VI.1.4-1 présente l'évolution des pics Auger de basse énergie en fonction du recouvrement. Nous retrouvons l'évolution relative des pics Pt_{N7VV} et Pt_{N6VV} avec le recouvrement. Le rapport des intensités varie de façon similaire que pour les deux autres faces et admet un maximum de valeur équivalente.

Les figures VI.1.4-2, donnent les trois représentations des cinétiques Auger pour cette face. La courbe continue est obtenue pour un mode couche par couche. La convergence entre les différents modes de représentation est excellente, pour une croissance couche par couche, avec les LPMI suivants : $\lambda_{Co_{MVV}} = 3.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$, $\lambda_{Pt_{NVV}} = 2.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ et $\lambda_{Co_{LVV}} = 5.7 \pm 0.5 \text{ \AA}$ avec une épaisseur de monocouche de 1.75 \AA (Cf. VI.1.4.2). Les valeurs relatives des LPMI peuvent sembler surprenantes. Cependant la représentation $ICo_{MVV} = f(IPt_{NVV})$ montre bien une concavité caractéristique telle que $\lambda_{Co_{MVV}} > \lambda_{Pt_{NVV}}$ (comparer par exemple à la cinétique Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)). D'autre part, la figure VI.4.2-2 montre un écart bien plus petit entre ICo_{MVV} et ICo_{LVV} que pour les autres cinétiques que nous avons considérées. Enfin, de plus faibles valeurs de LPMI expliquent que l'on observe des changements de pentes plus marqués.

Cette étude montre que la croissance est de type couche par couche, avec une aimantation induite sur le platine à l'interface.

Figure VI.1.4-1

Evolution de la forme des spectres Auger de basse énergie lors de dépôts de Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) à température ambiante pour une résolution de 1.5eV.



Cinétique de Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) à T_{amb}

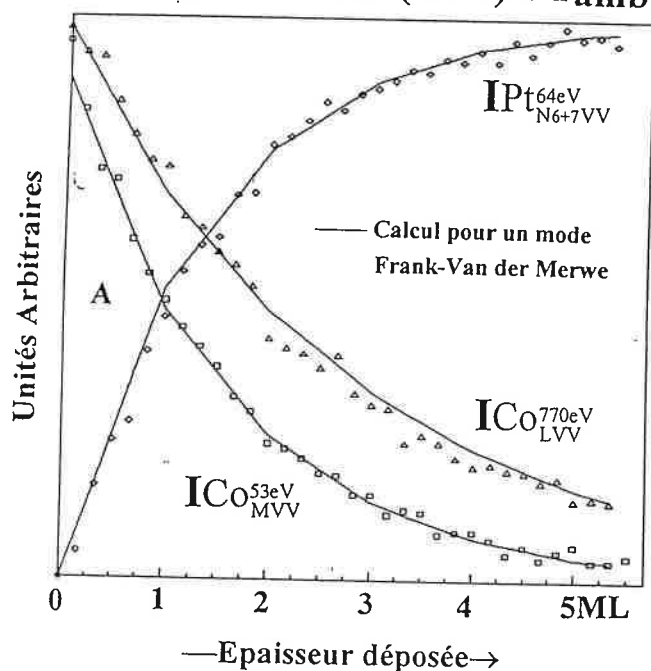
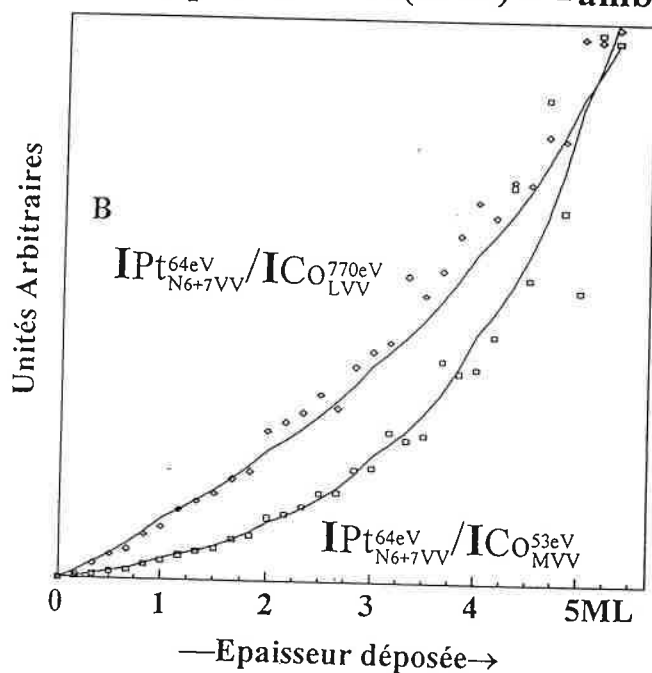


Figure VI.1.4-2

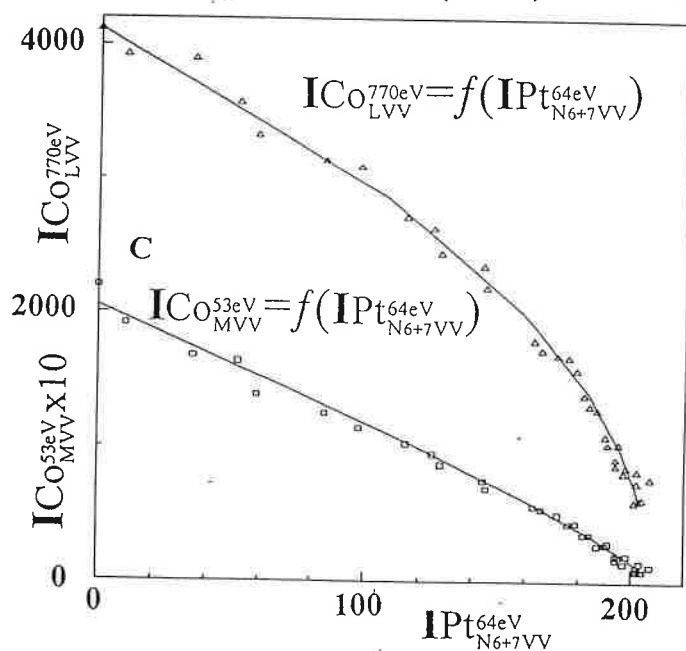
Les trois représentations de la cinétique de croissance du Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) à température ambiante pour une résolution de 1.5eV.

- A: $I = f(t)$
- B: $I_{Ads}/I_{Sub} = f(t)$
- C: $I_{Sub} = f(I_{Ads})$

Cinétique de Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) à T_{amb}



Cinétique de Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) à T_{amb}



VI.1.4.2. Analyse structurale (LEED) :

Après nettoyage, cette surface présente des diagrammes de diffraction bien contrastés avec des taches de diffraction relativement fines. (figure VI1.4-3).

Aucune épitaxie n'est observée dans la limite du domaine de cohérence du LEED. Les clichés de diffraction se dégradent très rapidement (apparition d'un fond intense) ; c'est déjà le cas pour de très faibles quantités de platine déposées (<1ML). Aucune surstructure n'a pu être identifiée pour de très faibles dépôts.

Ce comportement rejoint celui que H.Papp[1] a observé lors du dépôt de CO sur cette même face, alors qu'un dépôt mieux ordonné avait été mis en évidence sur d'autres faces du cobalt. Papp a attribué ce manque total de cohérence structurale, du point de vue du LEED, aux grandes valeurs des énergies d'activation nécessaires à la diffusion des atomes sur le plan $(11\bar{2}0)$. En effet, les deux paramètres de maille sont très grands ce qui implique de grandes barrières. Nous pouvons donc imaginer que les atomes se placent d'une façon quasi-définitive sur la surface à l'endroit où ils ont été adsorbés. Si le flux est réparti de façon homogène dans le plan de la surface (ce qui est probablement le cas pour le mode d'évaporation adopté), le mode de croissance sera forcément couche par couche. Et il n'y a, alors, aucune raison qu'un ordre structural apparaisse.

Ce manque de cohérence structurale ne permet pas d'obtenir des informations sur l'épaisseur de la monocouche. Partant du fait que la face $\text{Co}(11\bar{2}0)$ ($4.1 \times 4.3 \text{ \AA}$) est assez proche par ses paramètres d'une face $\text{Pt}(100)$ ($3.92 \times 3.92 \text{ \AA}$) et en supposant une déformation de cette dernière, nous aboutissons à une épaisseur de monocouche de 1.75 \AA . Je me suis placé dans cette hypothèse pour l'exploitation des cinétiques Auger.

Monocristal de $\text{Co}(11\bar{2}0)$

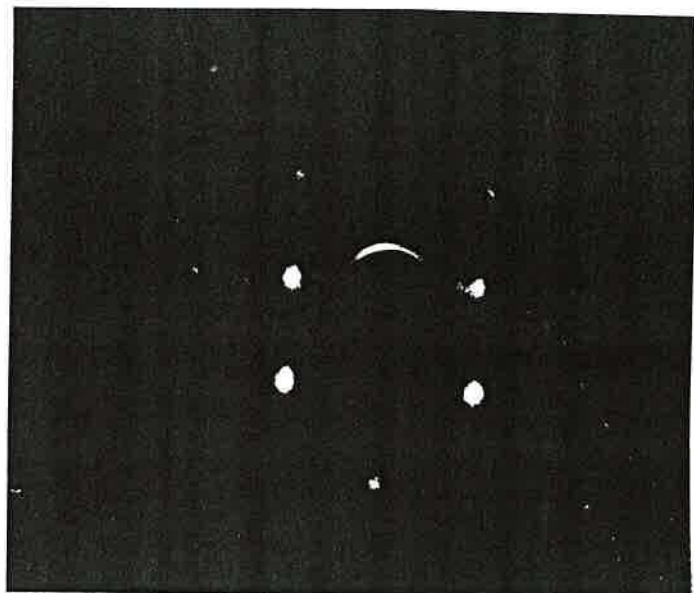
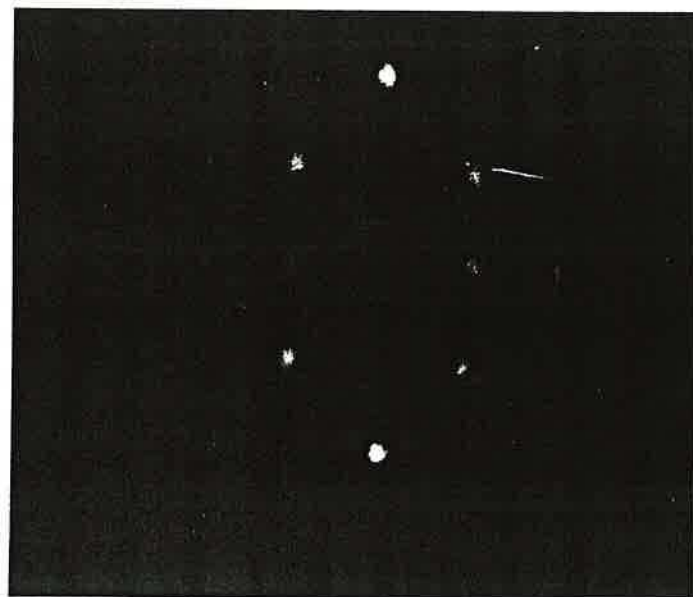


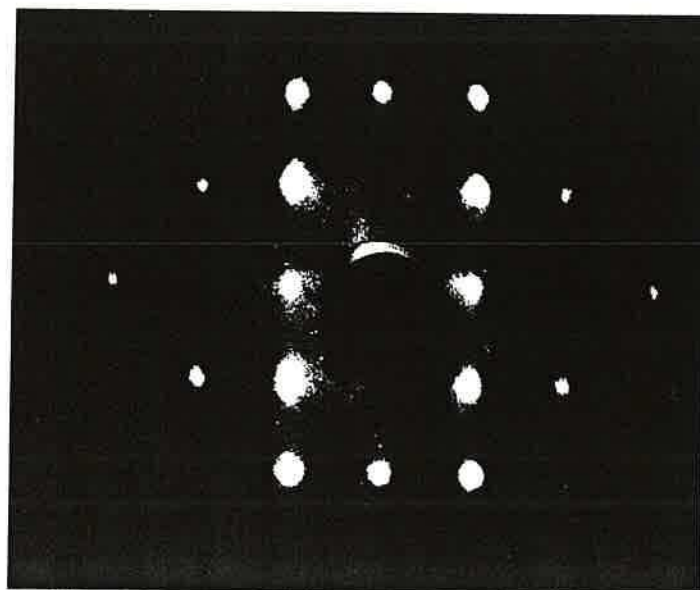
Figure VI.1.4-3

Evolution du diagramme de diffraction
LEED pour un monocristal de $\text{Co}(11\bar{2}0)$.

134 eV



212 eV



440 eV

VI.1.5. Synthèse

Il convient, à ce stade de l'étude, de faire le point sur les enseignements que nous pouvons tirer des études de croissance selon les différentes orientations et de leurs influences. Il s'agit en particulier d'interpréter ces résultats par rapport aux possibilités de réalisation de dépôts ordonnés.

VI.1.5.1. Croissance

Le mode de croissance couche par couche semble être le plus représentatif des dépôts de Pt/Co(hcp). On s'en écarte, dans les tous premiers stades, à température supérieure à l'ambiante ($T=300^{\circ}\text{C}$, $\text{Co}(10\bar{1}0)$), ou dans le cas d'une topotaxie ($\text{Co}(0001)$). Au-delà, la croissance rejoint le mode couche par couche.

Remarquons que, dans ces derniers cas, une surdensification du platine intervient. Celle-ci est à même d'induire des effets de contraintes qui finissent par se relacher avec l'épaisseur, soit par la formation d'un alliage, soit par une relaxation des paramètres superficiels. Pour ce type de croissance, l'absence d'îlots est caractéristique d'une faible interaction attractive (par rapport aux autres interactions) entre les atomes adsorbés.

L'absence de surstructures pour des dépôts inférieurs à la monocouche plaiderait en faveur d'une faible interaction répulsive (par rapport aux autres interactions) entre les atomes de platine.

Il découle des deux remarques précédentes que seule une interaction attractive Co-Pt prédominante peut être à l'origine de ce comportement général. Celle-ci est confirmée par l'observation d'un transfert de charge. Cependant, elle ne peut être de nature chimique (faible gain énergétique lors de la création d'un alliage à RT) puisqu'il n'y a pas de diffusion, à moins qu'elle ne soit compensée par une interaction qui stabilise le dépôt (par exemple l'effet de taille). Si l'interaction Co-Pt est à l'origine de la structure cristallographique du dépôt, elle doit être d'autant plus forte que la face est dense.

Un moment induit est présent sur les atomes de platine, à l'interface avec le substrat cobalt, dans toutes les situations et sa valeur maximale semble être une constante du système. Cette propriété est donc à attribuer à la nature des deux éléments : un élément ferromagnétique et un élément facilement polarisable.

VI.1.5.2. Libres parcours moyens

Dans le tableau VI_T1.5-1 je reporte les différentes valeurs de LPMI que nous avons déterminées sur le système cobalt-platine et qui résultent de la démarche adoptée dans l'exploitation des données Auger.

Tableau VI_T1.5-1:
Evolution des LPMI pour le système Pt/Co(hcp)

Situation	$\lambda_{Co_{MVV}}$ (Å)	$\lambda_{Co_{LVV}}$ (Å)	$\lambda_{Pt_{NVV}}$ (Å)	Structure cristallographique du dépôt
Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) RT	3.3	5.7	2.8	Complètement désordonnée
Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) RT	4.0	7.5	3.0	Dégradation progressive entre 0 et 7ML
Pt/Co(0001) RT	4.3	11	3.4	Topotaxie, dégradation très lente
Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) 300°C	4.3	13	3.5	Structure quasi-monocristalline

Je rappelle que, quel que soit le substrat considéré, il a été possible d'obtenir un bon accord pour les différents modes de représentation, en considérant une croissance quasi couche par couche. En effet, un traitement relativement rigoureux des cinétiques de croissance obtenues par AES (ou XPS) est possible si on a épitaxie. Dans ce cas, du moins, l'épaisseur de la monocouche peut être déterminée avec précision.

La récapitulation fait très clairement apparaître une dispersion des valeurs de LPMI pour les mêmes transitions de cobalt et de platine.

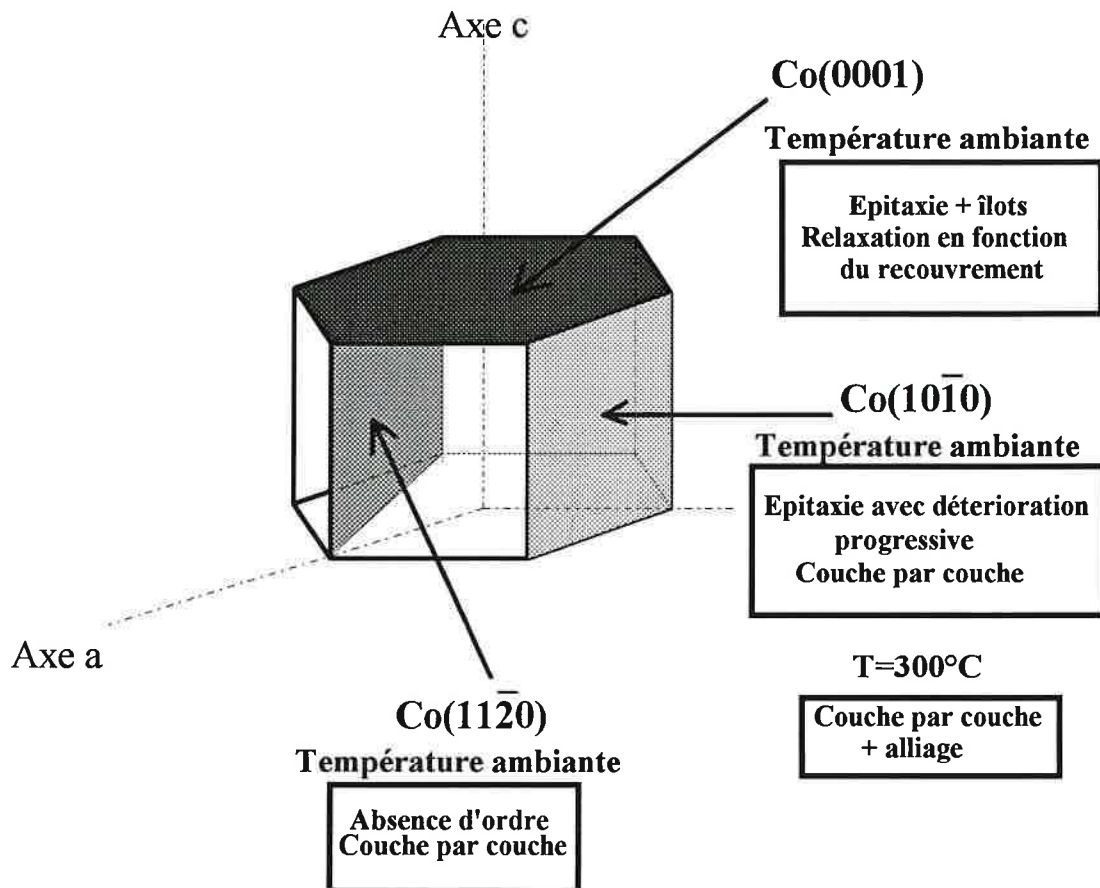
Il est d'usage de tabler sur des LPMI pour un système de deux éléments A/S sans considérer forcément la structure du dépôt. Le tableau montre clairement que les valeurs de LPMI sont en fait très fortement corrélées à la qualité structurale du dépôt. Il est certain que la probabilité, pour un électron, de traverser une couche complètement désordonnée sans choc inélastique est balistiquement plus faible que pour passer au travers d'une couche parfaitement ordonnée. D'autre part, des électrons de faible énergie peuvent être déviés de leur trajectoire sans perdre forcément de l'énergie via des interactions de type phonons-électrons ; ils pourront ainsi plus aisément se "faufiler" à travers une couche désordonnée quoique leur progression soit aussi perturbée. Une déviation de la trajectoire sans choc inélastique peut être exclue pour les électrons de haute énergie cinétique. Ceci explique que les écarts soient plus importants

pour des raies de haute énergie telles que $\text{Co}_{\text{L}}\text{VV}$. que pour les transitions Auger de basse énergie.

Ce travail montre qu'une très grande prudence s'impose lorsqu'il s'agit de reprendre des valeurs de LPMI publiées dans la littérature pour a priori un même système A/S, sans considérer la structure, voire l'orientation. Ce point rejoint la discussion plus générale que j'ai faite de cette notion de LPMI dans la partie Auger (III.1.1) et illustre la mauvaise connaissance que nous avons de ce paramètre.

VI.1.5.3. Résumé

La figure ci-dessous reprend les résultats essentiels que nous venons de déterminer pour la croissance, face par face.



Deuxième Partie

Effet des recuits sur des dépôts réalisés à température ambiante

VI.2.1. Dépôts de Pt sur la face Co($10\bar{1}0$)

VI.2.2. Dépôts de Pt sur la face Co(0001)

VI.2.3. Dépôts de Pt sur la face Co($11\bar{2}0$)

VI.2.4. Conclusion

VI.2. Recuits sur les dépôts réalisés à l'ambiante

D'une manière générale, dans les études de croissance métal/métal ou métal/semiconducteur, une des approches revient à pratiquer des recuits de dépôts réalisés à l'ambiante, afin de déterminer, si elles existent, les conditions d'une meilleure épitaxie du dépôt. En particulier, il peut être plus intéressant de fabriquer une interface diffuse et structuralement ordonnée que de disposer d'une interface abrupte chimiquement sans épitaxie.

L'étude de l'évolution des dépôts en fonction de la durée et de la température de recuit est importante pour la description de la situation thermodynamiquement la plus stable. La présence de la transition martinsitique du cobalt nous a imposé de procéder à des recuits à des températures inférieures à 370°C. D'après leurs diagrammes de phase, le cobalt et le platine sont miscibles à haute température; nous nous attendons donc principalement, pour ce système, à de l'interdiffusion, gouvernée par plusieurs paramètres en compétition : effet de taille (les atomes sont très différents), effet de potentiel chimique, magnétisme. Comme pour la croissance, les résultats sur la face $(10\bar{1}0)$ seront les plus détaillés.

VI.2.1. Dépôts de Pt sur la face $\text{Co}(10\bar{1}0)$

Pour cette interface, une première approche de l'effet de la température, en réalisant la croissance à 300°C, a déjà été présentée. Je vais montrer que cette évolution dynamique pour une température élevée n'est pas strictement équivalente à des recuits de dépôts réalisés à l'ambiante. Je décrirai aussi une autre approche dynamique dans laquelle l'évolution d'un dépôt, pour une température donnée, est suivie en fonction du temps.

VI.2.1.1 Analyse Auger

Pour chaque recuit pratiqué, les spectres de Co_{MVV} , $\text{Pt}_{\text{N6,7VV}}$ et Co_{LVV} ont été respectivement enregistrés.

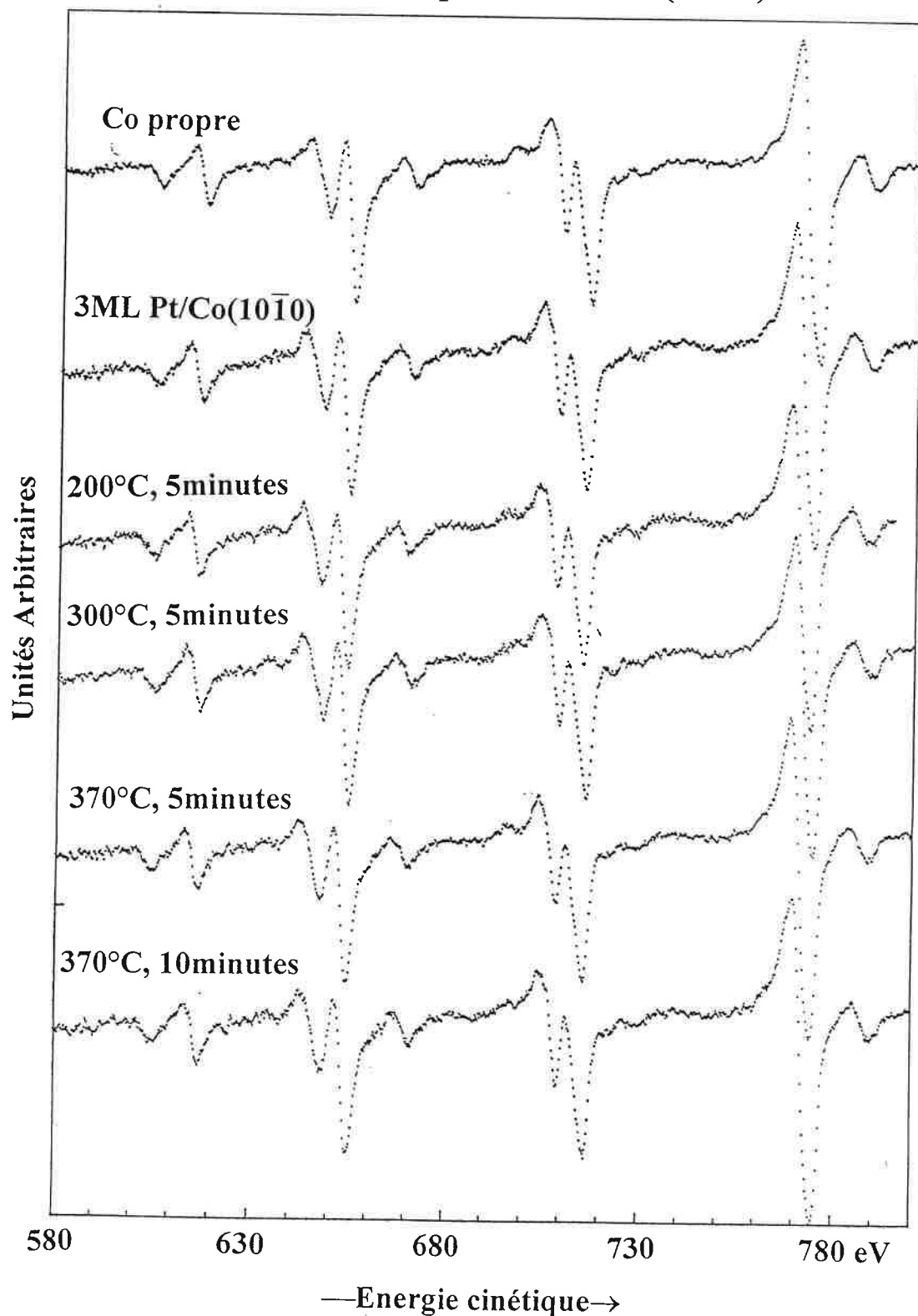
Notons que la dissolution complète du platine n'a jamais été possible aux températures auxquelles je me suis placé. D'autre part, aucun phénomène de diffusion conséquent n'a pu être mis en évidence pour des température inférieures à 200°C (temps de recuit inférieurs à 30 minutes).

Pour toutes les situations considérées (épaisseurs : 0-7ML ; température : RT à 370°C) la forme des transitions haute énergie LVV (580-800eV) du cobalt reste inchangée. La figure VI.2.1-1 présente l'évolution de ces transitions pour un dépôt de 3ML recuit à

Figure VI.2.1-1

Evolution de la forme des spectres Auger de haute énergie pour un dépôt de 3ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) et recuit de 200°C à 370°C. Résolution 1.5eV.

Recuits de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)



370°C pendant 15 minutes. Malgré la bonne résolution (1.5eV) que peut fournir l'analyseur MAC II dans cette gamme d'énergie, aucune modification en forme, en énergie ou en intensités relatives n'est observable sur ces transitions.

Les transitions de basse énergie (30-100eV) évoluent plus notablement. Le rapport $R = IPt_{N7VV} / ICo_{MVV}$ nous renseigne sur la présence ou non de diffusion. Pour des dépôts de l'ordre de la monocouche, R ne varie pas. Il en va de même jusqu'à 2.5ML (figure VI.2.1-2). Les recuits effectués sur des dépôts plus importants entraînent systématiquement une diminution de R traduisant une diffusion plus importante (figure VI.2.2-3). Celle-ci augmente avec la température à partir de 200°C et avec le temps de recuit.

Le fait que l'on conserve dans tous les cas, un signal Auger de platine accrédite l'hypothèse qu'aux températures considérées on stabilise un alliage de surface par blocage de la diffusion (compétition entre la mise en ordre (équilibre local) et la possibilité de diffusion).

Considérons plus en détail le cas d'un dépôt de 4ML recuit à 350°C (figure VI.2.1-4). Sur la figure VI.2.1-5, je présente l'évolution du rapport $R = (ICo_{MVV} / ICo_{MVV}^{\infty}) / (IPt_{MVV} / IPt_{MVV}^{\infty})$. Ce rapport augmente fortement dans les 5 premières minutes pour atteindre plus lentement un plateau d'une valeur de 0.47 après 6 heures de recuit. Si nous nous rappelons que les LPMI pour ces deux transitions sont très voisins pour cette face et en supposant que la composition est homogène, on aurait une stoechiométrie proche de l'alliage PtCo. Une telle composition a été mesurée par ailleurs en RBS pour un dépôt épais de platine déposé sur du cobalt polycristallin et recuit à la même température de 350°C.

La diminution progressive du rapport après 15 heures ne correspond probablement pas à une nouvelle ségrégation du platine. En fait, au bout des 40 heures de recuit, une quantité non négligeable ($\geq 1ML$) d'oxygène était présente sur la surface. Dans les cas de bombardements électroniques intenses, pendant de nombreuses heures, une telle adsorption est normale. Celle-ci provoque une atténuation de l'ensemble des pics. La diminution du rapport R peut indiquer que la surface est couverte majoritairement de platine.

Les intensités relatives des raies Pt_{N7VV} / Pt_{N6VV} , par contre, évoluent au delà du palier observé pour R pour aboutir après 20 heures de recuit à une situation où la transition Pt_{N7VV} est nettement dominante. C'est donc un renversement de situation pour le comportement des raies Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} par rapport à la croissance. Nous serions dès lors tentés d'associer cette évolution à un enrichissement en voisins cobalt pour le platine. L'évolution relative des raies Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} , alors que la stoechiométrie du dépôt reste *a priori* constante, montre que l'aimantation induite sur le platine continue d'augmenter après l'établissement de la

Figure VI.2.1-2

Evolution de la forme des spectres Auger de basse énergie pour un dépôt de 2.5ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) et recuit de 200°C à 370°C. Résolution 4eV.

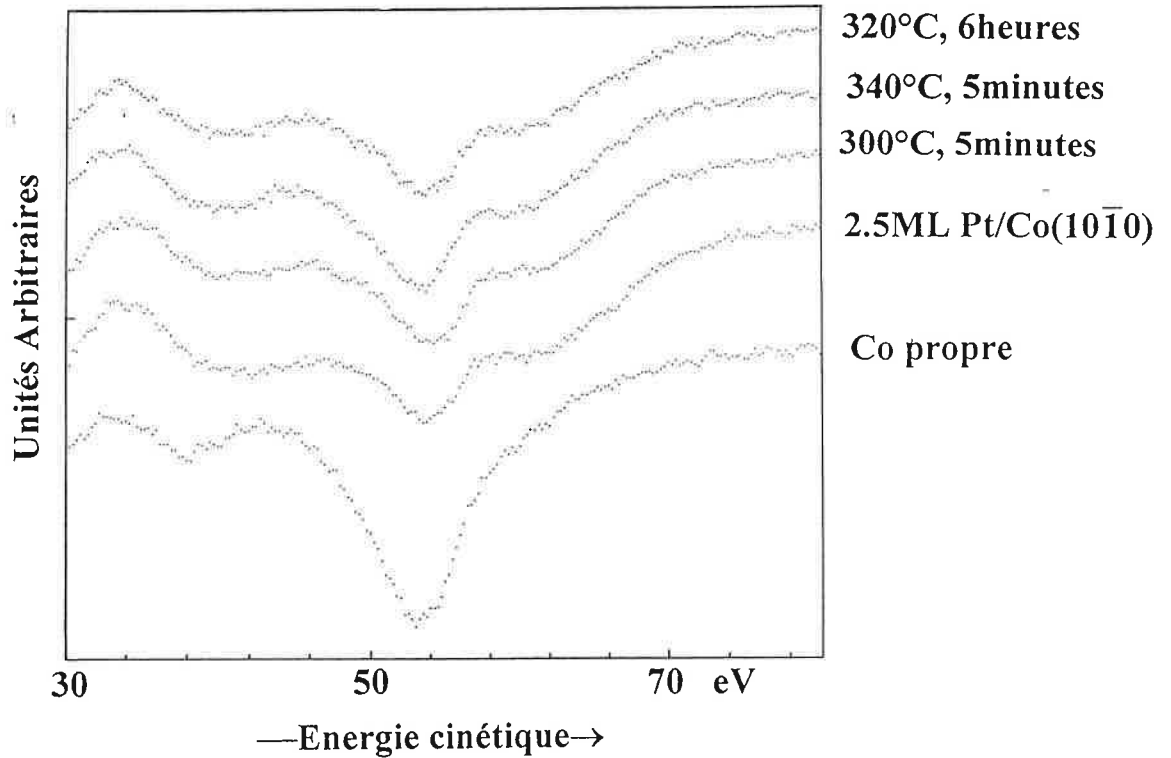


Figure VI.2.1-3

Evolution de la forme des spectres Auger de basse énergie pour un dépôt de 3.5ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) et recuit de 200°C à 370°C. Résolution 4eV.

Recuits de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)

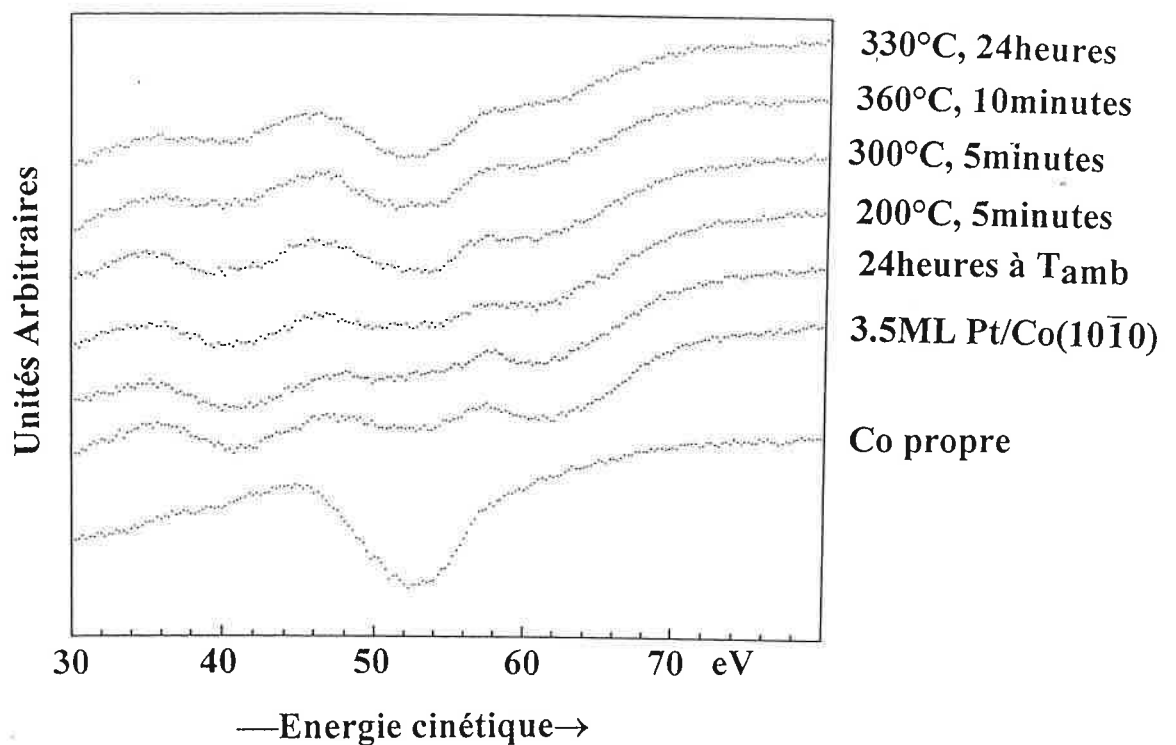


Figure VI.2.1-4

Evolution de la forme des spectres Auger de basse énergie pour un dépôt de 4ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) et recuit de 0 à 40 heures à 350°C. Résolution 4eV.

Recuits de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)

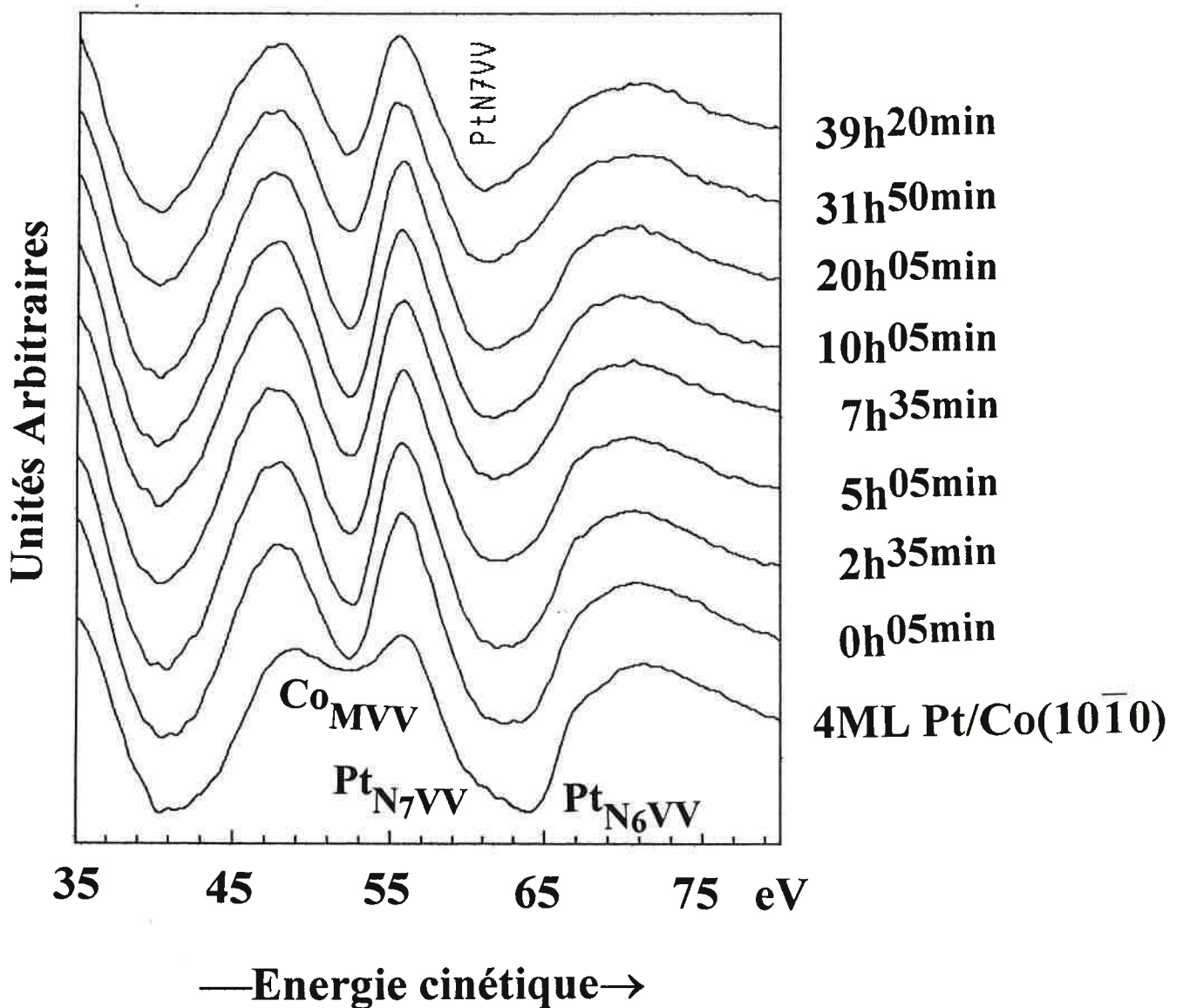
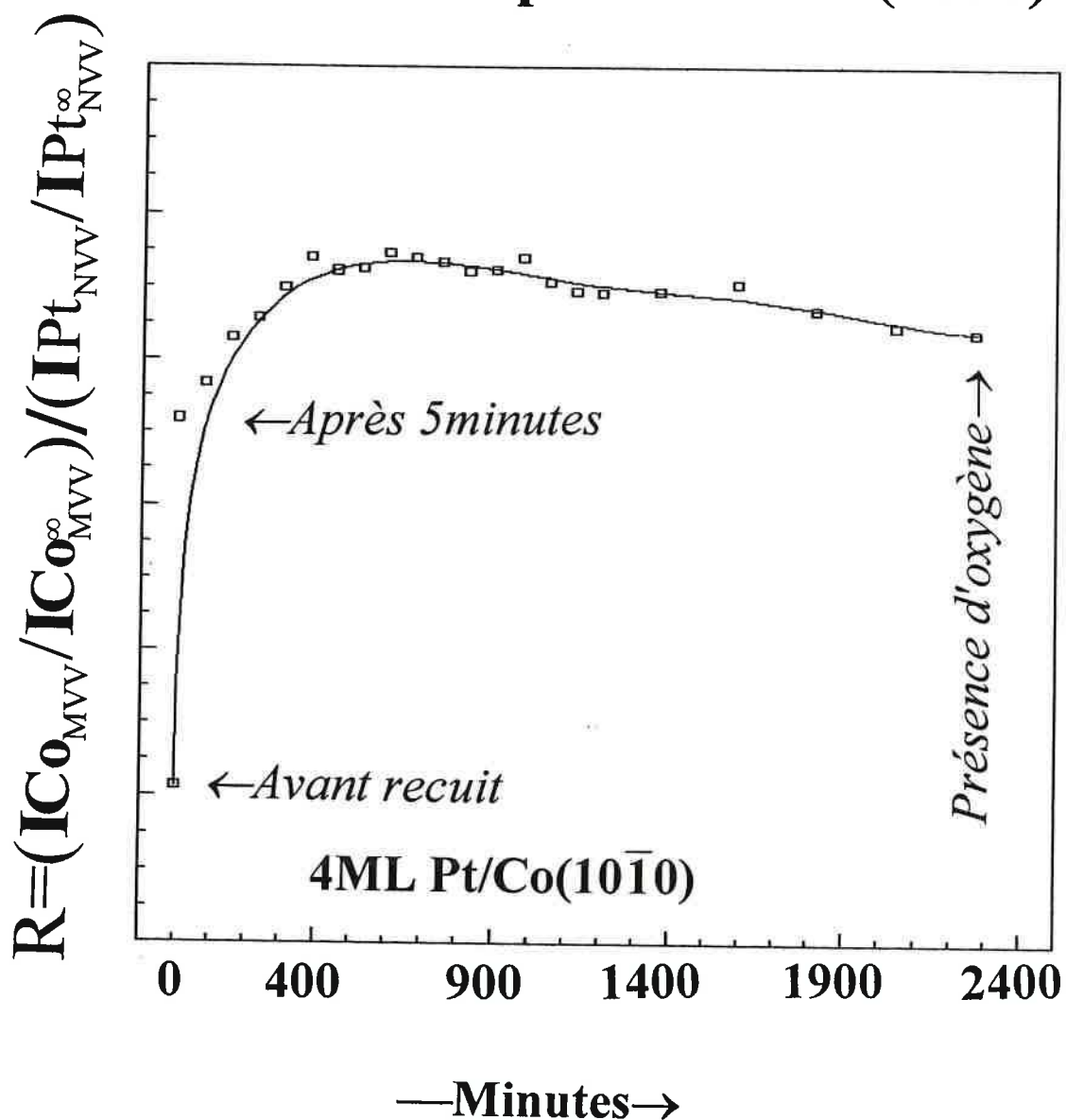


Figure VI.2.1-5

Evolution du rapport $R = I_{Co}/I_{Pt}$, en fonction du temps de recuit à 350°C, pour un dépôt initial de 4ML de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0).

Recuits de dépôts de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)



stochiométrie moyenne d'équilibre. Or le nombre de voisins cobalt n'augmente pas statistiquement. La seule explication est alors un arrangement plus homogène des voisins par mise en ordre chimique de l'alliage. Cette évolution relative existe pour toutes les épaisseurs recuites à plus de 300°C qu'il y ait ou non diffusion. Il sera intéressant de confronter cette conclusion avec les résultats LEED.

Si l'analyse Auger permet bien de mettre en évidence le phénomène de diffusion et de proposer une première description des modifications dans l'interface, elle n'autorise pas une interprétation plus fine. Les pertes caractéristiques et la photoémission permettent de remonter aux modifications de la structure électronique. Une caractérisation chimique de l'alliage formé est alors possible. Les résultats obtenus par ces méthodes seront développés dans les deux paragraphes suivants, avant de décrire l'évolution structurale par LEED. Nous verrons comment la diffraction permet de corroborer le modèle proposé, et en particulier d'expliquer l'existence d'une épaisseur critique.

Une dernière observation intéressante est que l'épaisseur initialement déposée à température ambiante est un paramètre critique. Ainsi l'évaporation d'une couche supplémentaire sur le dépôt de 2.5ML, stabilisé à 300°C, n'entraîne pas de diffusion à 340°C alors que l'épaisseur réellement déposée correspond à un dépôt plus important! Tout se passe comme si le premier recuit du dépôt interdisait une diffusion ultérieure.

VI.2.1.2 Résultats d'EELS

Les pertes caractéristiques sont un moyen simple d'accéder à des informations relatives au nuage électronique de l'interface. Grâce à la possibilité de faire varier l'énergie primaire, nous pouvons accéder à des profondeurs sondées différentes. En dépit des difficultés d'interprétation, ce point constitue un des atouts principaux de cette technique en physique des surfaces.

Cette méthode, bien que n'étant pas chimiquement sélective contrairement à l'AES ou à l'XPS, est à même de mettre en évidence des modifications qualitatives de la structure électronique de l'ensemble substrat+dépôt.

VI.2.1.2.1 Pertes du cobalt

Un premier problème qui se pose dans l'utilisation de l'EELS est la mauvaise connaissance de l'indexation des spectres de pertes pour les métaux et pour le cobalt en particulier. Il est également relativement difficile de comparer les résultats obtenus par transmission (électrons de haute énergie) dans de mauvais vides avec des spectres obtenus par réflexion (électrons de basse énergie). Cependant la détermination du caractère "surface" ou "volume" d'un pic de perte peut se faire en changeant l'énergie des électrons incidents comme le montre la figure 2.1-6 qui donne les spectres de pertes pour du cobalt monocristallin à trois énergies différentes. Aussi les structures A, C, D et F ont-elles clairement un caractère "surface" et les structures B et E correspondent au volume. Le mode de représentation traditionnel de ce type de données est de reporter la dérivée seconde $-d^2N/dE^2$ en fonction de l'énergie de perte.

La richesse du spectre de pertes à 170eV est liée au fait que cet enregistrement a été réalisé sur un monocristal obtenu par homoépitaxie de cobalt à 300°C sur le monocristal.

Le tableau VI.2.1-1 montre le bon accord pour le spectre du cobalt entre nos résultats et ceux de la littérature.

Figure VI.2.1-6

Pertes caractéristiques à 3 énergies primaires : 1900, 600 et 170eV, sur un monocristal de $\text{Co}(10\bar{1}0)$ préparé par homoépitaxie à 300°C.

Monocristal de $\text{Co}(10\bar{1}0)$

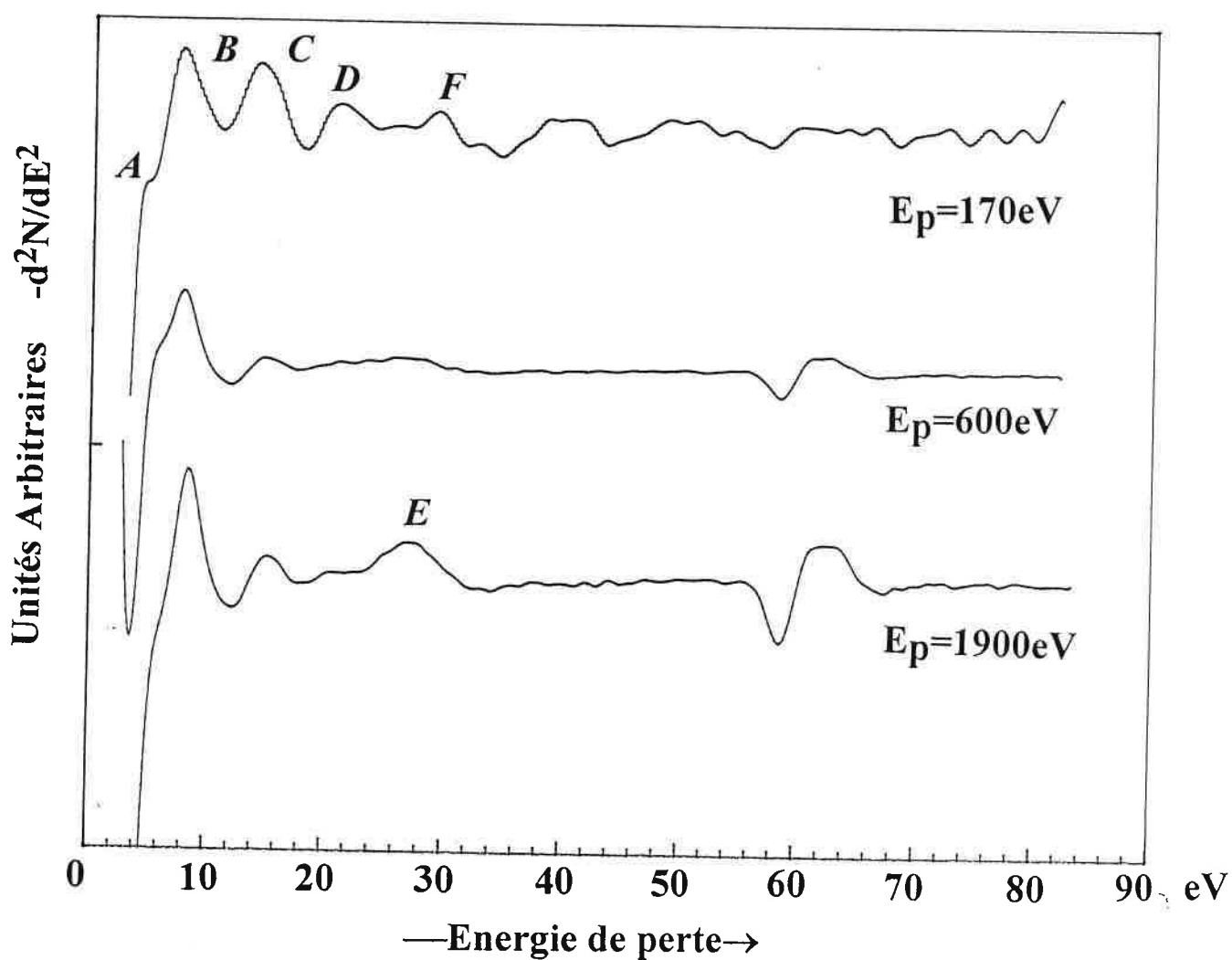


Tableau VI.2.1-1:

Auteurs	Pic A (eV)	Pic B (eV)	Pic C (eV)	Pic D (eV)	Pic E (eV)	Co3p (eV)
Nos résultats à 600eV	5.7	7.9	14.5	21.1	26.0	61.0
Wehenkel [12]	4.3	7.9		20.7	24.8	62.5
Missel [13]	5.3	10.3		19.8	22.8	62.2
Bakulin [14]		8.0		19.5	25.5	62.0
Robins [15]	4.6	8.2		17.9	25.7	62.5
Trebhia [16]						62.0
Papp [17]		8.4	14.7		24.7	61.7
Bensaoula [18]	5	7.5	15	22		

Ces différentes contributions ([12] à [18]) confirment qu'aucune indexation univoque n'existe à ce jour pour les structures des spectres de pertes du cobalt. Si les positions en énergie des pics sont bien corrélées entre les différents auteurs, les interprétations sont souvent contradictoires. Par exemple H.Papp interprète le pic B comme un plasmon de surface et le pic C comme une transition interbande. Or, d'après la figure VI.2.1-6, il est clair que le pic B a un fort caractère volumique (plus intense à 1900eV).

Sur la base des données de la littérature et de nos propres résultats, je propose l'indexation suivante :

① Pic A et B : Transitions interbandes i_1 et i_2 avec un caractère plutôt Volume pour B et Surface pour A.

② Pic C : Plasmon de surface ω_S

③ Pic D : Combinaison $i_2 + \omega_S$

④ Pic E : Plasmon de volume $\omega_V = \omega_p$ (plus intense pour $E_p = 1900\text{eV}$) ; nous avons bien $\omega_V \approx \omega_S \sqrt{2}$.

Le plasmon de volume se trouve à une énergie de perte (26eV) bien plus faible que celle donnée par la relation théorique $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{ne^2/m\varepsilon_0} = 34\text{eV}$. C'est sûrement ce point qui a amené tant de problèmes dans l'interprétation de ces spectres. E.A.Bakulin[14] a pu rendre compte théoriquement de ce décalage en faisant intervenir les autres fréquences d'oscillation du système ω_i , et en particulier le seuil M_{2-3} .

En effet si ω_p^* est la fréquence corrigée, alors :

$$\omega_p^* = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_c}} \quad \text{avec} \quad \epsilon_c^{C.G.S} = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}$$

Ainsi si $\omega_p \ll \omega_i$ alors $\epsilon_c \approx 1$. Or ici le seuil M_{2-3} est assez proche et si la force d'oscillateur est suffisante, l'énergie de perte du plasmon de volume en sera effectivement affectée. Une explication plus simple consisterait à supposer que tous les électrons de valence ne vibrent pas, mais il n'y a aucun élément qui permette de confirmer un tel processus.

VI.2.1.2.2 Evolution des spectres : dépôts et recuits

Les spectres de pertes pour différentes épaisseurs sont sans grand intérêt ici car ils ne montrent que le passage progressif des structures du cobalt vers celles du platine ; je ne les ai donc pas introduits dans la présentation de la croissance. De plus la détérioration structurale du dépôt entraîne une altération de leur lisibilité.

En revanche, les spectres obtenus pour différents recuits sont plus intéressants. Je présente ici les spectres de pertes (figures VI.2.1-7,-8,-9) correspondant au recuit d'un dépôt de 4ML de platine (épaisseur similaire à celle que nous avons suivie en Auger). Les profondeurs de sonde sont prises à 35, 10 et 5Å respectivement pour les énergies primaires de 1900, 600 et 170eV:

① Pertes pour $E_p=1900\text{eV}$: Après dépôt de platine, le pic à 21eV disparaît. Selon l'indexation proposée, il correspond partiellement au plasmon de surface du cobalt. Ce comportement est donc normal. Le dépôt de 4ML n'est pas assez épais pour introduire un plasmon de volume du platine. S'il y a un plasmon d'interface, celui-ci se trouvera à une énergie de perte légèrement inférieure à celle du plasmon de volume du platine (Cf III.2). Son influence dans cette gamme de profondeur analysée est tout à fait négligeable. Par ailleurs, les différents recuits n'introduisent aucune modification, sauf peut-être l'augmentation relative du plasmon de volume par rapport à celui de surface. Ce comportement est cohérent avec une diffusion du platine limitée aux premières couches dans le cobalt .

② Pertes pour $E_p=600\text{eV}$: Dans ce cas, la profondeur sondée intègre essentiellement l'interface. Le pic à 21eV disparaît après le dépôt et nous observons le plasmon d'interface à $\approx 5\text{eV}$ du plasmon de volume du cobalt. Après les recuits, ce plasmon se situe entre le plasmon de volume du cobalt et le plasmon d'interface. Sachant que les pertes caractéristiques ne peuvent être traitées comme une combinaison de deux situations types (contrairement à l'AES

Figure VI.2.1-7

Pertes caractéristiques à 170eV sur un dépôt de 4ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) pour des recuits successifs jusqu'à 370°C.

Recuit de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)

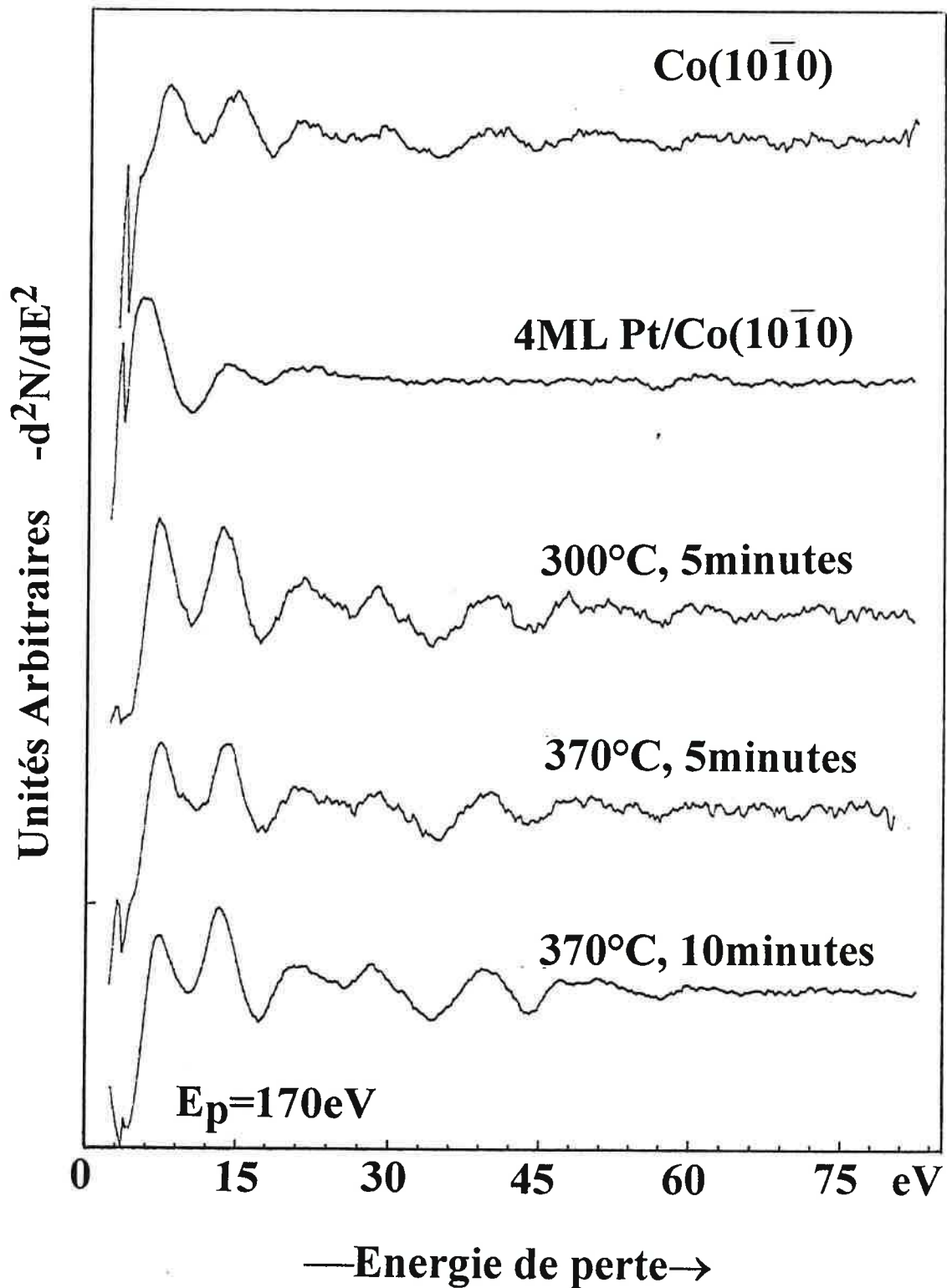


Figure VI.2.1-8

Pertes caractéristiques à 600eV sur un dépôt de 4ML de
Pt/Co($10\bar{1}0$) pour des recuits successifs jusqu'à 370°C.

Recuit de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)

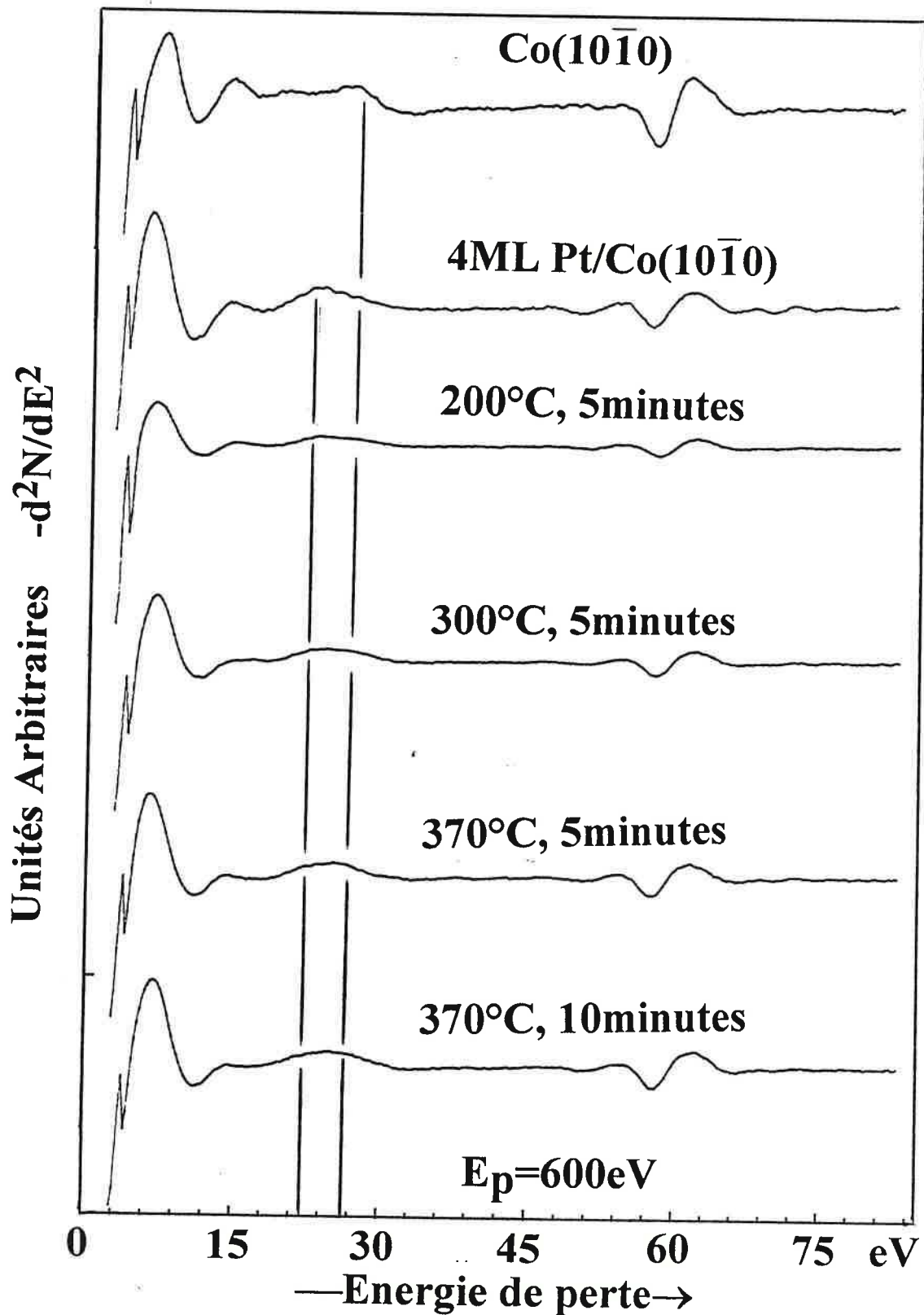
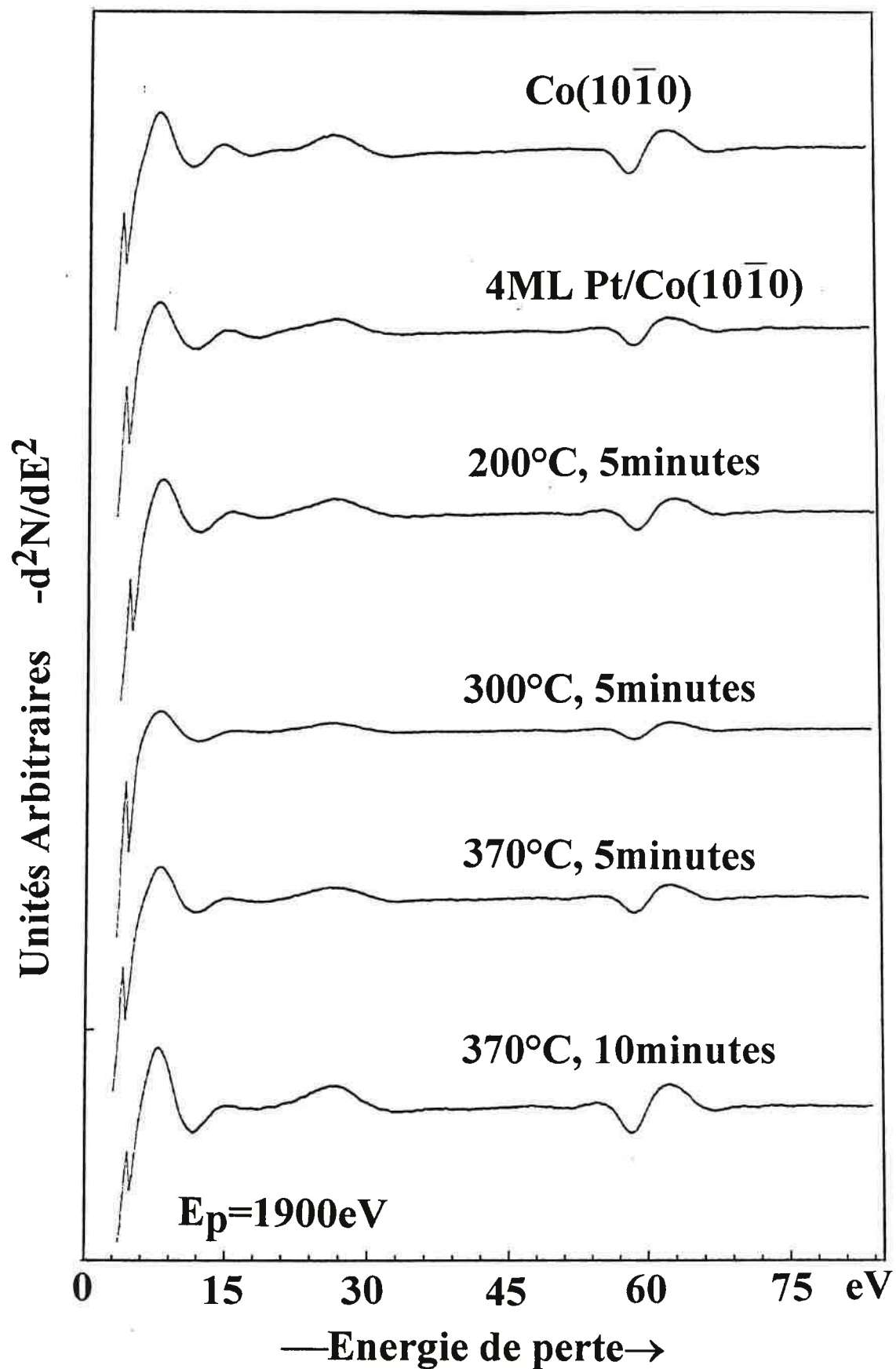


Figure VI.2.1-9

Pertes caractéristiques à 1900eV sur un dépôt de 4ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) pour des recuits successifs jusqu'à 370°C.



et à l'XPS), il ressort de ce nouveau positionnement qu'il y a formation d'alliage. En général la position du plasmon varie linéairement avec la composition. Ceci permet de déduire une composition proche de CoPt_2 après le recuit à 300°C et de CoPt après le recuit à 370°C en accord avec les résultats d'AES et de RBS.

③ Pertes pour $E_p=170\text{eV}$: Cette fois-ci, la profondeur analysée rend compte du comportement des deux à trois premières couches. Nous avons vu en VI.1.1 qu'un dépôt de 4ML est très désordonné structuralement. Ceci est conforme à la disparition de la majorité des harmoniques dans le spectre de pertes. D'autre part les positions des transitions interbandes correspondent à celles du platine^[19].

Le recuit à 300°C fait réapparaître presque toutes les structures du cobalt avec, en particulier, toutes les harmoniques traduisant à la fois l'interdiffusion et la réorganisation structurale.

De la même façon, après 10 minutes à 370°C , toute la structure initiale est restaurée. Ceci implique que la structure électronique en surface est maintenant très proche de celle du cobalt alors qu'on a provoqué une interdiffusion ; on pourrait parler d'épitaxie "électronique". D'autre part, la présence des harmoniques milite en faveur d'un ordre structural remarquable. Nous avons donc formé un alliage de surface ordonné stable à cette température, conformément aux observations faites par AES et LEED.

L'évolution des seuils d'ionisation (figure VI.2.1-10) pour $E_p=600\text{eV}$ est intéressante car elle montre que le rapport Pt5p/Co3p varie peu avec les recuits ce qui est en accord avec une diffusion du platine limitée aux premières couches.

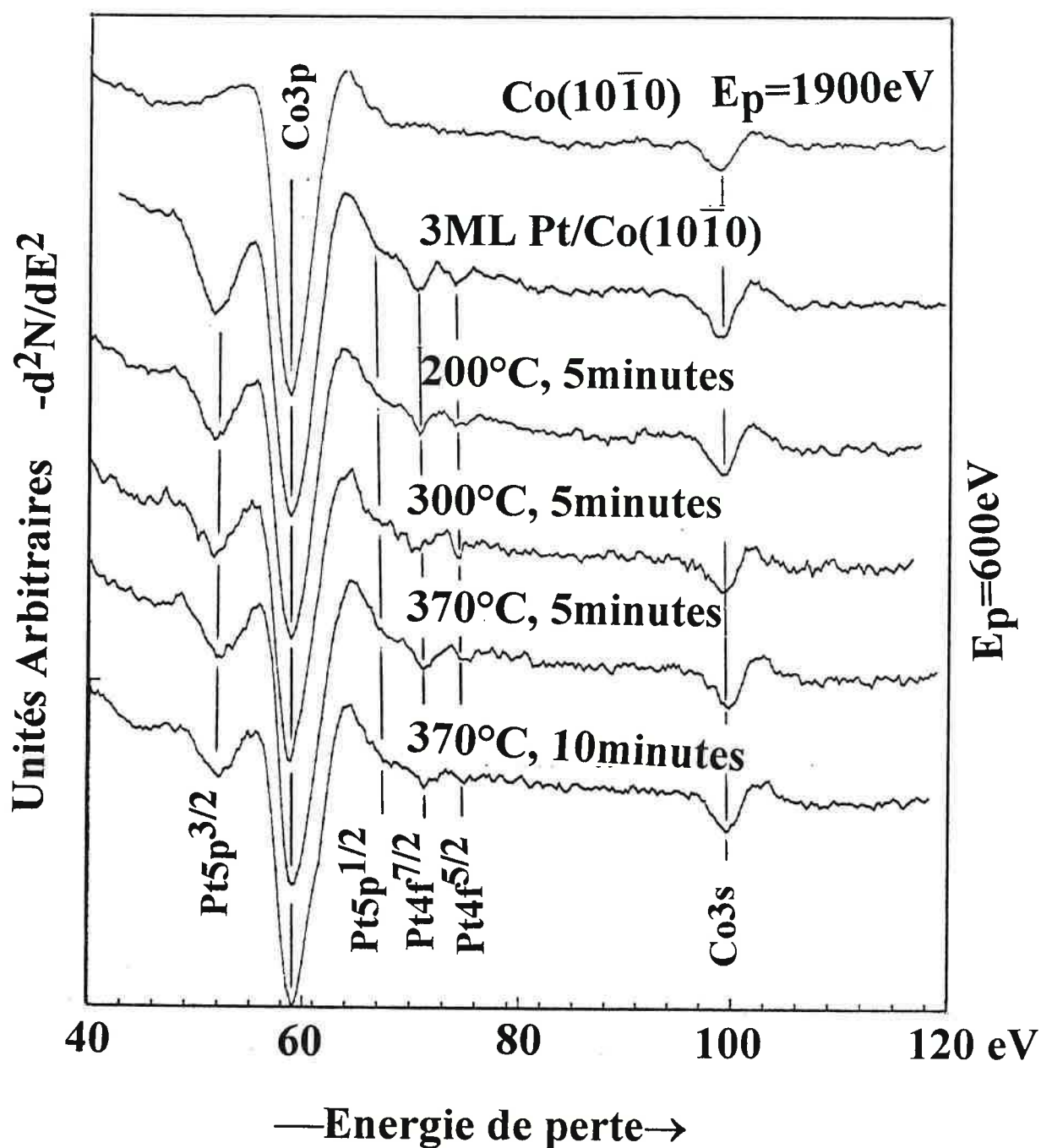
La conclusion principale de cette étude par EELS est la formation après recuit d'un alliage ordonné (au regard des EELS et du LEED) dont la population électronique est proche de celle du substrat.

La photoémission, fournissant une information chimiquement sélective, va nous permettre de progresser dans la compréhension de l'interdiffusion.

Figure VI.2.1-10

Spectres de pertes caractéristiques sur les seuils de Pt et de Co pour des recuits successifs de 3ML de Pt/Co($10\bar{1}0$).

Recuit de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)



VI.2.1.3 Analyse XPS

Dans toutes les diverses situations de dépôt et de recuit, les pics de photoémission Co2p restent insensibles (même par analyse angulaire). J'ai donc suivi plus particulièrement les raies Pt4f.

Pour ces raies, comme par AES, les recuits à des températures inférieures à 200°C n'ont pas produit d'évolution notable. Il en est de même pour les faibles épaisseurs (<2.5ML) dans toute la gamme de température considérée. L'analyse par UPS, mieux adaptée à ces dépôts, confirmera ce comportement déjà relevé par AES.

Dans ce paragraphe, je limite la discussion aux dépôts de plus de 2.5ML et aux recuits à des températures au moins égales à 300°C. La diffusion se traduit alors par un déplacement chimique des pics Pt4f. Pour des temps de recuits très longs (24 heures à 370°C), ce déplacement atteint $\Delta E = 0.45 \text{ eV}$ par rapport à la raie de volume (figure VI.2.1-11). Corrélativement, la largeur lorentzienne de la raie décroît ($\approx 25\%$), ce qui est typique de la formation d'alliages. Cette raie n'évolue plus dans le temps ; sa position et sa forme sont représentatives du platine après recuit. Etant données sa stabilité et sa faible largeur, je l'ai utilisée comme raie de platine alliage avec les caractéristiques que l'on peut en déduire après ajustement. En l'introduisant avec les raies de volume et d'interface déterminées lors de la croissance à température ambiante, il est possible d'ajuster tous les spectres intermédiaires obtenus pour des températures et des temps de recuits variables. Aucune autre contribution n'est nécessaire pour obtenir un bon accord avec les spectres expérimentaux. La figure VI.2.1-12 présente les décompositions ainsi obtenues pour un dépôt de 3.5ML recuit à 200°C(5min), 300°C(5min) et 370°C(15min) successivement. Il n'existe qu'une contribution particulière et une seule du platine traduisant sa structure électronique dans l'alliage ; celle-ci doit alors être représentative de l'équilibre thermodynamique à cette température, donc d'un alliage de composition donnée, conclusion déjà fournie par l'AES. Pour les raies de coeur plus profondes du platine, les déplacements sont beaucoup plus petits.

Des informations complémentaires peuvent être tirées du comportement des autres raies, en particulier Co3s et Co3p.

On sait que si, par exemple, le moment porté par le cobalt augmente, on s'attend à un changement dans les intensités et positions relatives du pic principal et de son satellite magnétique. Dans les limites de cette analyse, le fait que les raies Co3s n'évoluent pratiquement pas permettrait de conclure à l'absence d'effet magnétique important sur le cobalt à l'interface à température ambiante ou dans les alliages après recuit.

Figure VI.2.1-11

Effets de recuits sur les pics Pt4f pour un dépôt de 3.5ML de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0).

Recuit de dépôts de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)

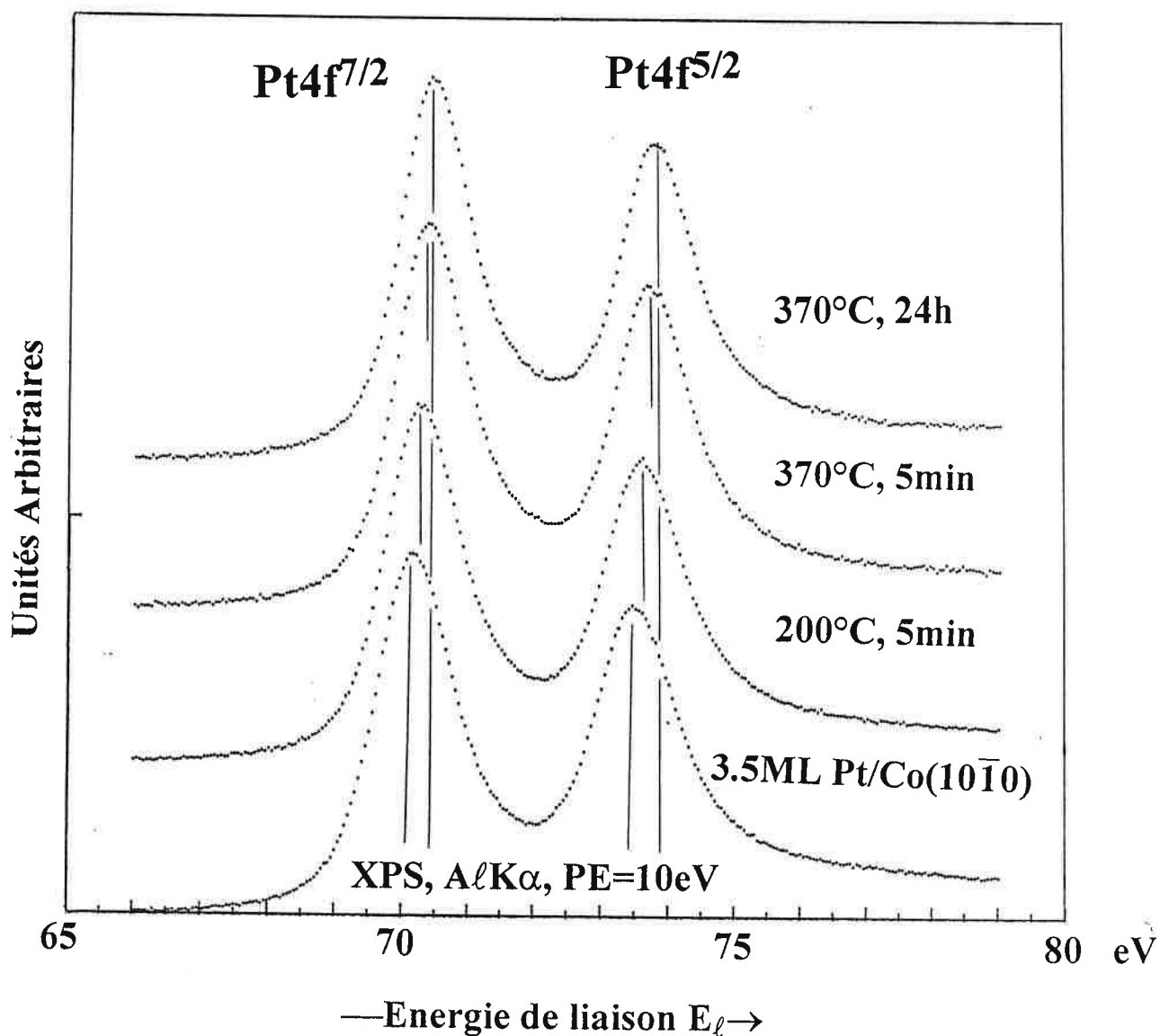


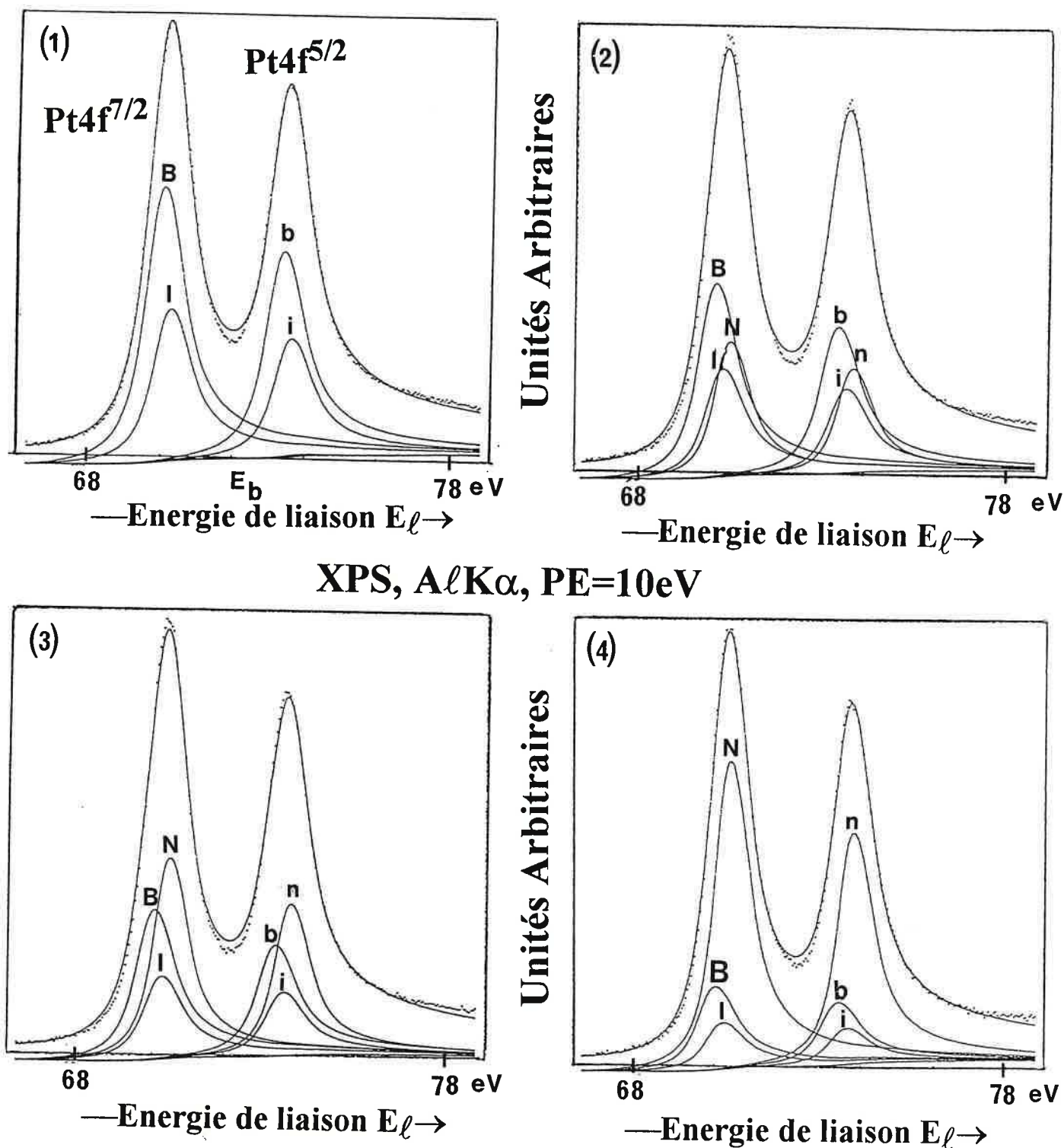
Figure VI.2.1-12

Effets de recuits successifs sur les pics Pt4f pour un dépôt de 3.5ML de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0). Décomposition en fonction de la température de recuit :

- (1) Dépôt à température ambiante, (2) Recuit à 200°C, 5minutes
(3) Recuit à 300°C, 5minutes et (4) Recuit à 370°C, 15minutes.

B : Raie de volume, I : Interface et N : alliage.

Recuit de dépôts de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)



XPS, AlK α , PE=10eV

Je considère enfin dans ce paragraphe l'évolution des intensités des raies Co3p et Pt4f. Les figures VI.1.1-10 et VI.2.1-13 présentent les variations angulaires du spectre de photoémission pour les pics Pt4f et Co3p avant et après recuit pour un dépôt de 5ML. L'angle indiqué est l'angle entre la surface et la direction de l'analyseur. Je suppose que les effets de photodiffraction sont négligeables. L'évolution du spectre pour le dépôt à température ambiante montre la disparition du signal de Co3p pour des angles d'analyse rasants, confirmant le caractère abrupt de l'interface (Cf. VI.1). Par contre, après recuit à 370°C, le pic de Co3p reste présent, aux angles les plus rasants, et est nettement plus intense pour les autres angles. Ceci montre que tout le dépôt initial est pris en compte dans la diffusion.

Une quantification de ces observations s'obtient en considérant le rapport I_{Pt4f}/I_{Co3s} en fonction de l'angle d'analyse. J'ai reporté ces points avant et après recuit dans la figure VI.2.1-14. Les courbes continues correspondent à un calcul d'atténuation, pour une interface parfaitement abrupte avec le cobalt, respectivement de platine (température ambiante) et d'alliage de composition homogène (recuit). Nous verrons comment ce modèle simple permet de décrire le profil de composition pour un sandwich (Cf. VI.3).

Figure VI.2.1-13

Evolution relative des pics Co3p et Pt4f en fonction de l'angle d'analyse pour un dépôt de 5ML de Pt sur du Co(10 $\bar{1}$ 0) déposé à température ambiante et recuit à 370°C pendant 10minutes.

Photoémission angulaire sur Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)

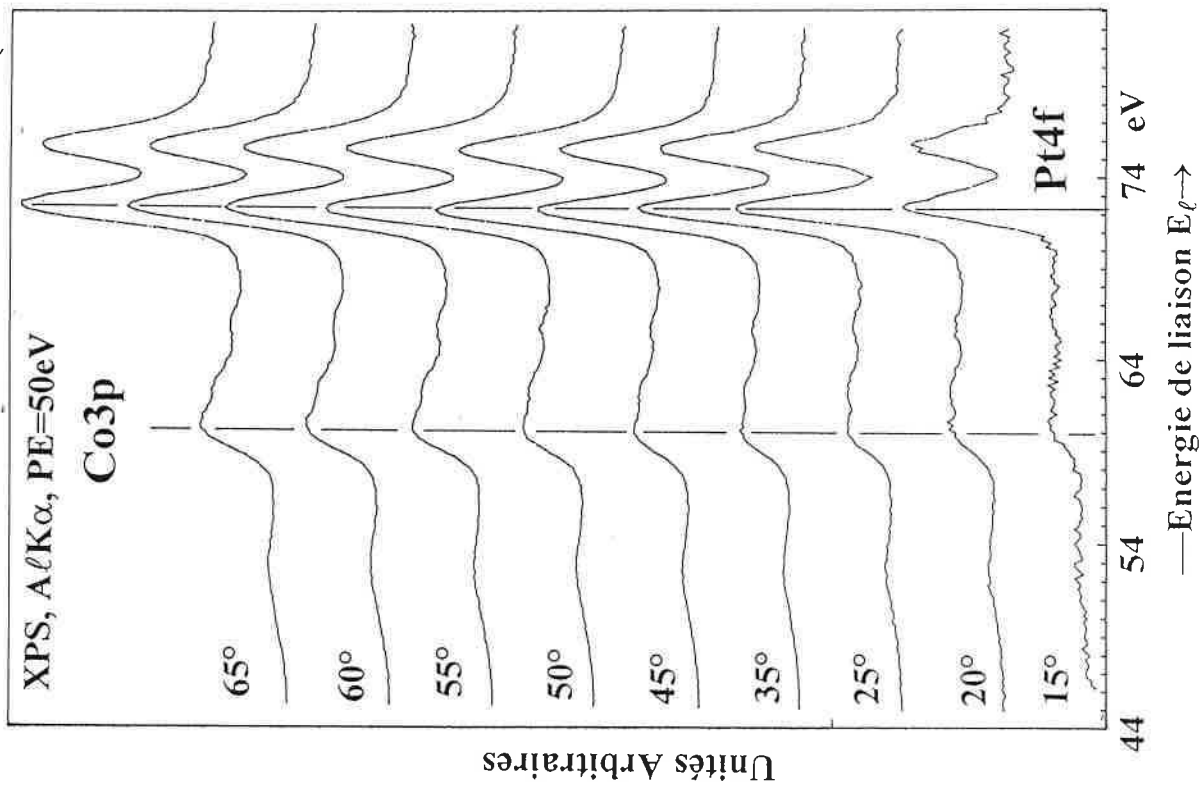


Figure VI.1.1-10

Evolution relative des pics Co3p et Pt4f en fonction de l'angle d'analyse pour un dépôt de 5ML de Pt sur du Co(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante

Photoémission angulaire sur Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)

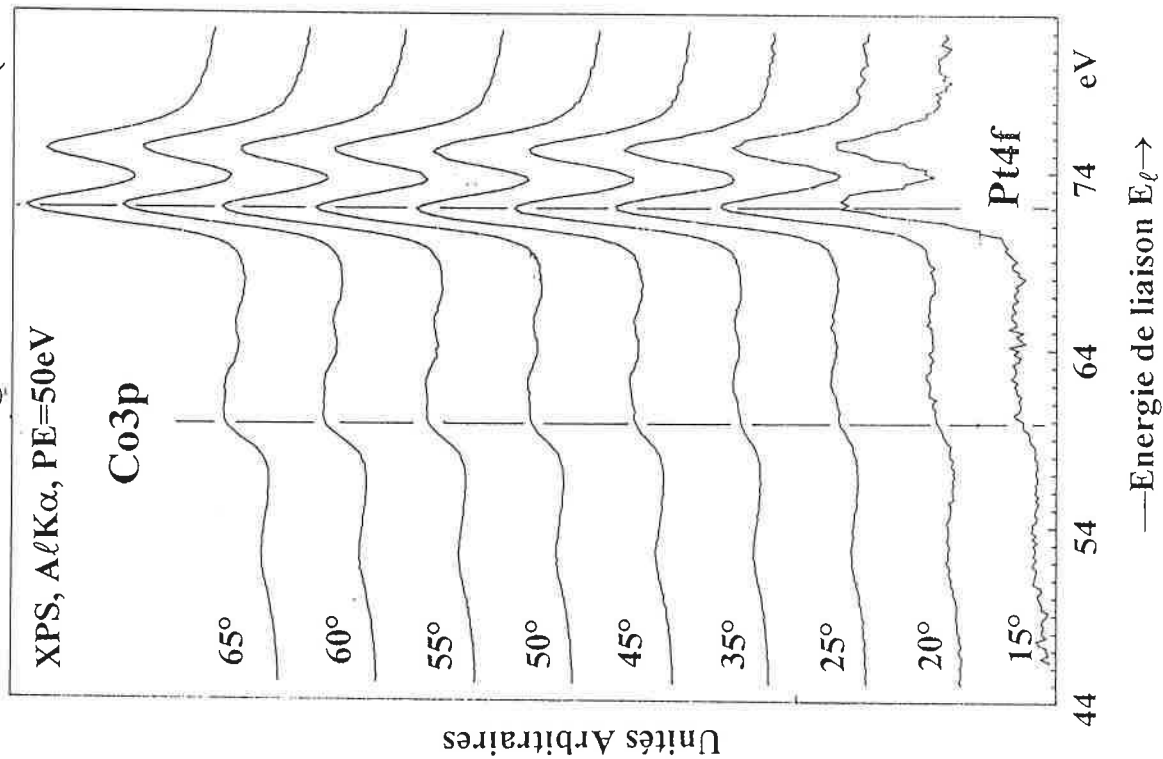
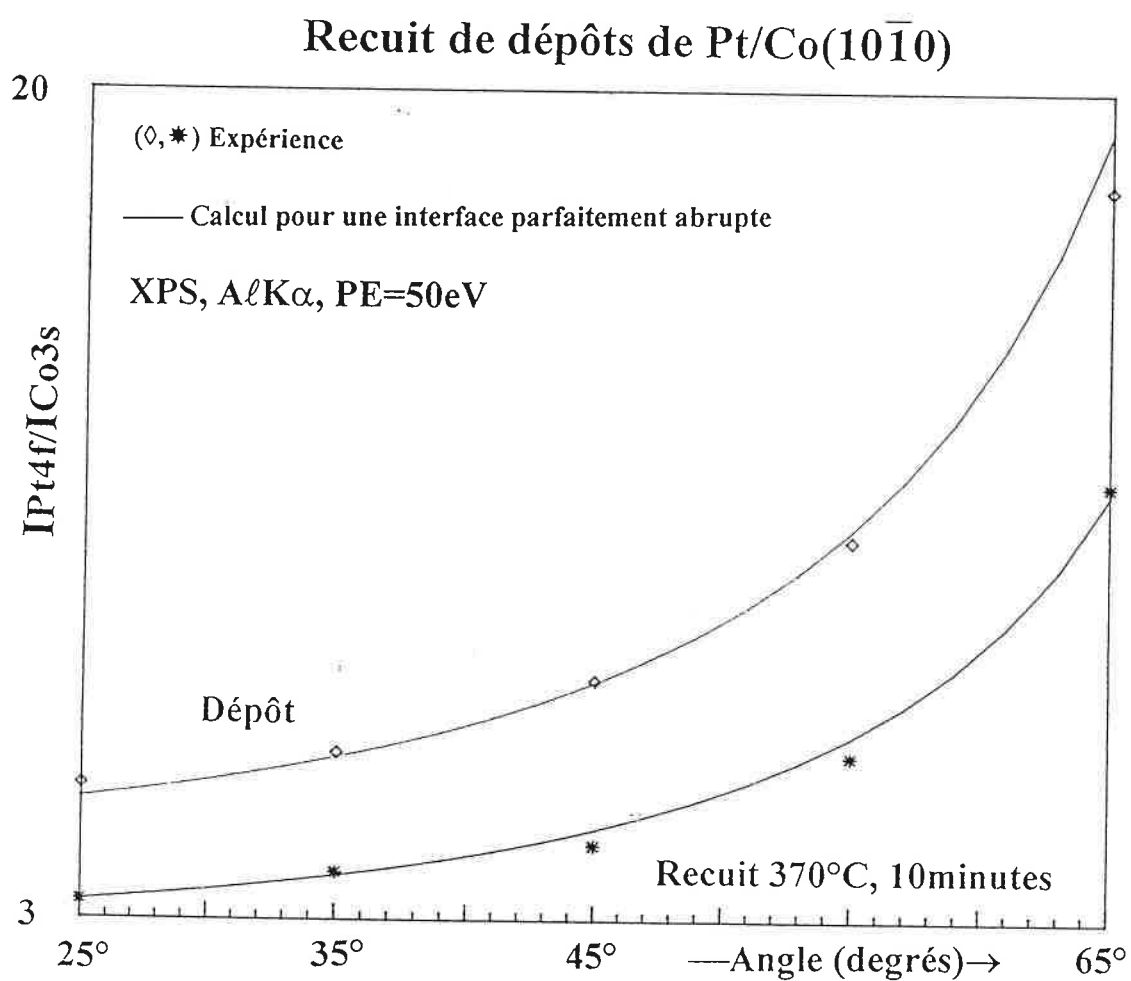


Figure VI.2.1-14

Evolution du rapport $IPt4f/ICo3s = f(\text{angle d'analyse})$
pour un dépôt de 7ML de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0).



VI.2.1.4 Analyse UPS

Compte tenu des LPMI mis en jeu en UPS, il est intéressant de considérer l'étude, par cette technique, de dépôts d'une épaisseur de l'ordre de 2.5ML, définie précédemment comme épaisseur critique. La figure VI.2.1-15 présente les spectres Pt4f d'un dépôt de 2.5ML pour une énergie de photons incidents de 150eV avant et après recuit à 350°C (8min).

La raie de volume (71.30eV) est très nettement atténuée et compensée par l'augmentation relative de la raie de surface (70.94eV). Notons que ces modifications d'intensités relatives peuvent être expliquées par une modification drastique de la structure (c(2x2)→Epitaxie rotationnelle).

La contribution à 71.66eV interprétée dans la partie VI.1.1 comme une raie d'interface n'augmente que peu : elle passe de 5 à 16%. Cette raie se superpose avec celle qui, après recuit, serait caractéristique d'un alliage [3]. Pour 2.5ML, la contribution de la raie d'alliage, après recuit, est faible, confirmant que cette couche n'a que très faiblement diffusé. Il en va de même pour des épaisseurs inférieures. Tout se passe comme si 2.5ML représentait une "épaisseur critique" en dessous de laquelle le dépôt est stable en surface du Co(10 $\bar{1}$ 0) dans les conditions de recuit considérées. Ceci corrobore les conclusions de l'analyse AES et XPS.

Les bandes de valence avant et après recuit (350°C-8min) pour des dépôts de 0.75 et 2.5ML sont présentées sur la figure VI.2.1-16. La section efficace des électrons Pt5d à 150eV est faible par rapport à celle des Co3d. La bande de valence est donc majoritairement relative au cobalt.

L'état d'interface ($E_f \approx 2\text{eV}$) déjà caractérisé pour les dépôts augmente intensément et se déplace de +0.3eV pour le dépôt de 0.75ML. Il en est de même mais de façon plus atténuée pour le dépôt de 2.5ML.

En première analyse, la plus grande intensité du pic d'interface pourrait traduire une augmentation du nombre de voisins cobalt pour les atomes de platine. Ce serait le cas par exemple si on a interdiffusion. En fait les autres méthodes ont montré qu'à des épaisseurs inférieures à 2.5ML on n'a pas interdiffusion. En revanche, les résultats de LEED présentés dans le paragraphe suivant soulignent le gain d'ordre structural dans la couche de platine après recuit. Dès lors, on peut tabler sur le fait que l'évolution de la bande de valence, et notamment du pic d'interface, traduise l'amélioration de la qualité structurale.

Figure VI.2.1-15

Evolution et décomposition du pic $Pt4f^{7/2}$ pour un dépôt de 2.5ML de $Pt/Co(10\bar{1}0)$ pour une énergie de photons de $h\nu=150\text{eV}$. (A) avant recuit (B) après recuit à 350°C , 8minutes

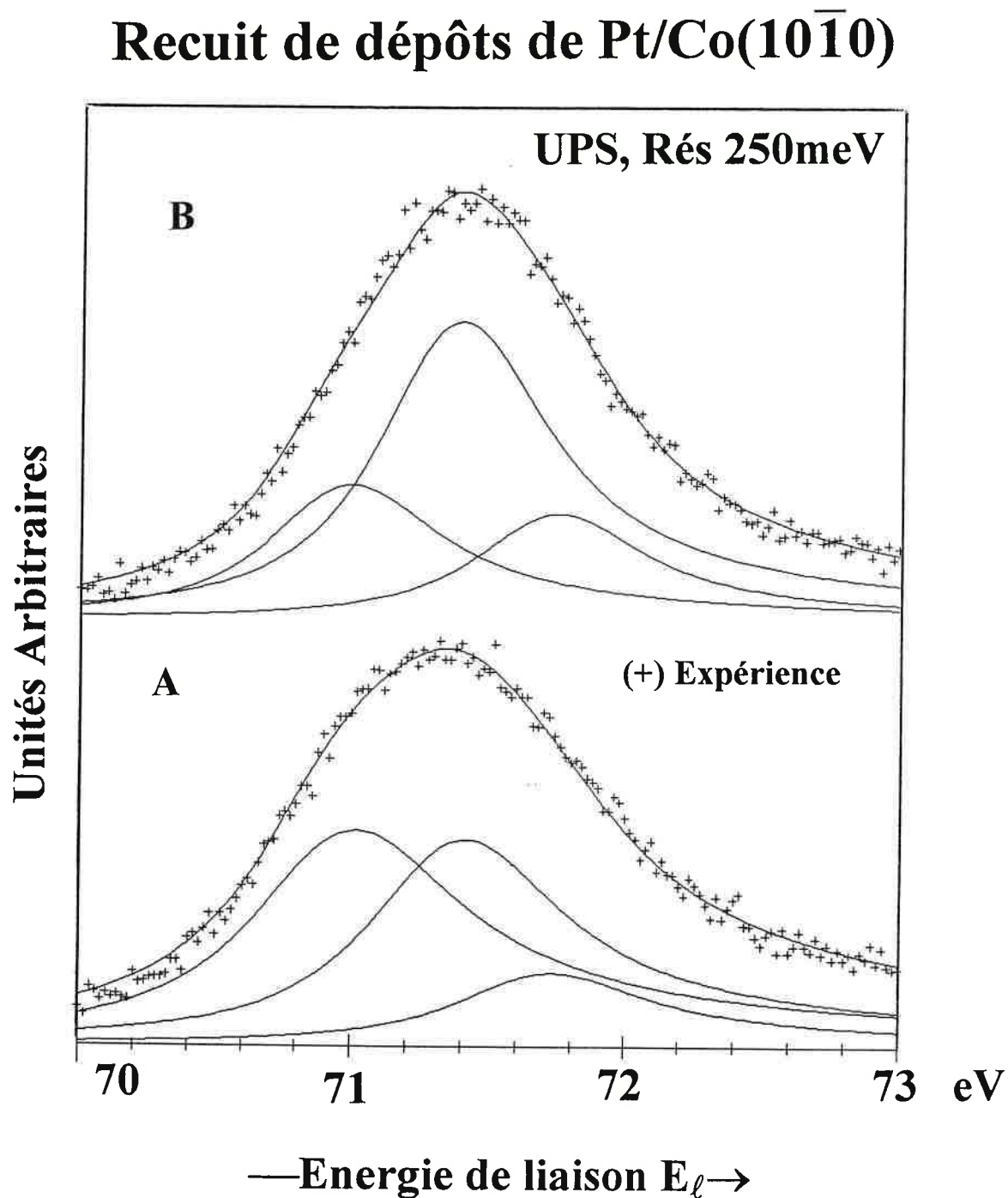
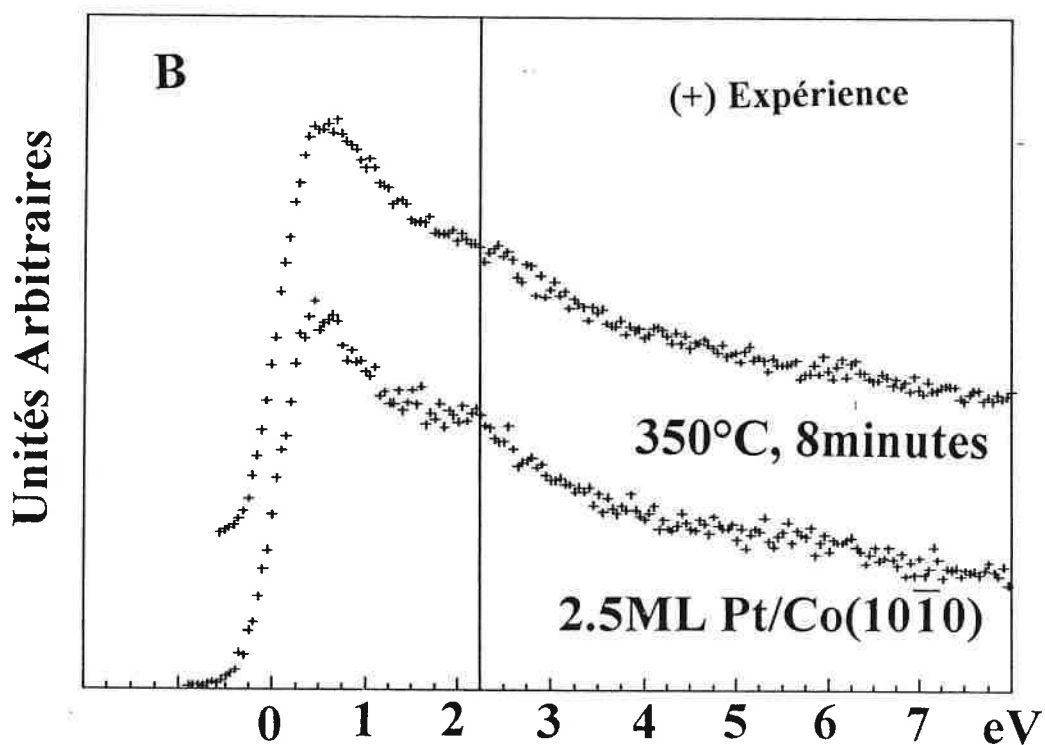
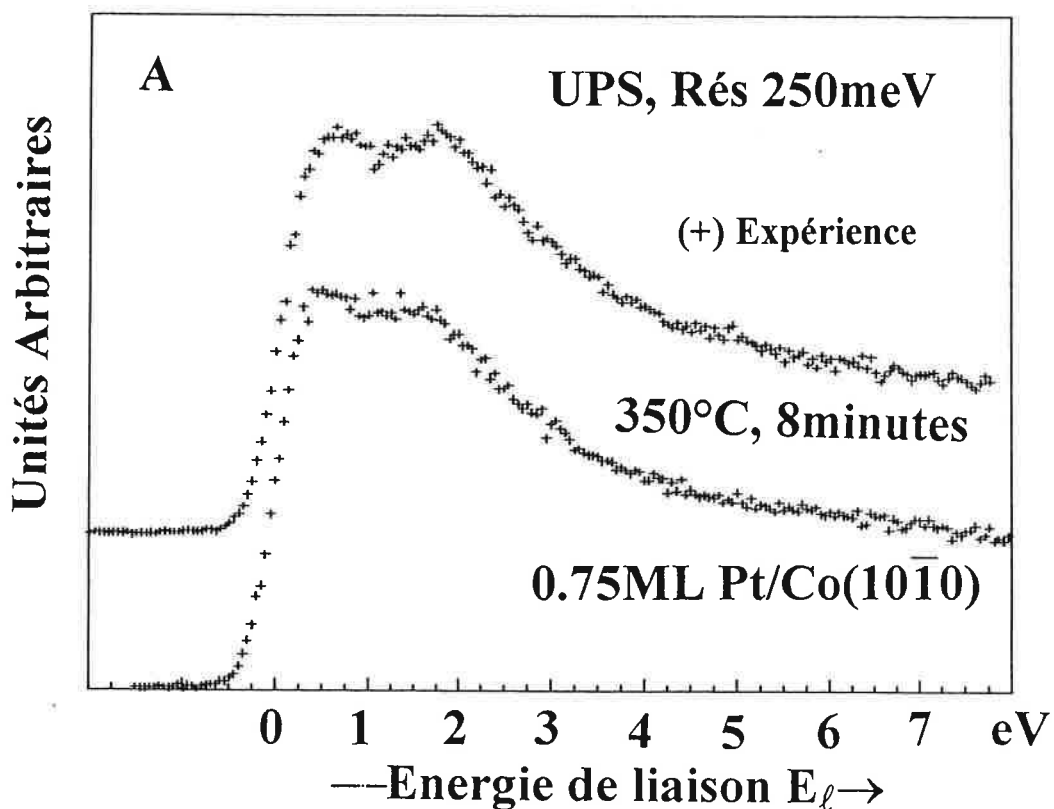


Figure VI.2.1-16

Evolution de la bande de valence pour une énergie de photons de $h\nu=150\text{eV}$, sous l'effet d'un recuit de 8 minutes à 350°C

(A) dépôt de 0.75ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) (B) dépôt de 2.5ML Pt/Co($10\bar{1}0$)

Recuit de dépôts de Pt/Co($10\bar{1}0$)



VI.2.1.5 Evolution structurale (LEED)

Comme pour les études précédentes, les paramètres dans le plan et hors du plan ont été déterminés par LEED pour les dépôts fractionnés soumis à divers recuits. Le tableau VI.2.1-2 rassemble les valeurs des paramètres a et c et les observations sur la symétrie et le contraste du diagramme.

Tableau VI.2.1-2:

Evolution des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur de Pt déposée, à température ambiante, sur la face $(10\bar{1}0)$ du cobalt et pour différents recuits.

Situation	Paramètres (Å)	Energies (Volts)	Nb de taches	Structure
Co propre	$a=2.50\pm0.03$ $c=4.12\pm0.07$	37-360	119	(1x1)
0.5ML RT +300°C 5'	$a=2.50\pm0.01$ $c=4.10\pm0.06$	80-250	40	(1x1) sans surstructure meilleur contraste qu'à RT
1.1ML RT +340°C 5'	$a=2.53\pm0.03$ $c=4.26\pm0.20$	36-270	116	(1x1) sans surstructure très bon contraste
2.5ML RT +340°C 5'	$a=2.53\pm0.03$ $c=4.06\pm0.05$	36-180	90	Epitaxie rotationnelle très bon contraste
3.6ML RT +340°C 8h	$a=2.56\pm0.08$ $c=4.15\pm0.09$	30-270	70	(1x1) sans surstructure très bon contraste
7 ML RT +340°C 8'	$a=2.65\pm0.05$ $c=4.04\pm0.16$	60-150	32	(1x1) désordonnée selon c , contraste moyen

Pour toutes les épaisseurs, les recuits à plus de 300°C améliorent nettement le contraste des diagrammes ce qui traduit un gain d'ordre structural. Pour 2.5ML, l'épitaxie rotationnelle qui se substitue, après recuit à 300°C, à une $c(2\times2)$ pour le dépôt à l'ambiante reste tout à fait stable à 340°C pendant au moins 6 heures. Cette transition structurale dans la couche de platine explique l'évolution des raies Pt4f (augmentation relative des contributions de surface et d'interface). L'augmentation de la raie d'interface peut traduire, soit une interdiffusion très limitée, soit l'accroissement du nombre de voisins cobalt pour le platine à l'interface en raison de la plus forte densité de platine dans le plan après recuit.

L'addition de 1ML sur le dépôt de 2.5ML recuit se fait en conservant cette épitaxie. En revanche, pour 3.6ML initialement déposées, cette structure n'apparaît pas pour le même

recuit. Ceci souligne que l'évolution structurale est surdéterminée par l'épaisseur déposée à température ambiante, et non pas par l'épaisseur finale.

Pour le recuit de 7ML, un diagramme de barres selon c^* apparaît, traduisant un désordre parallèlement à c .

Les distances interplans pour différentes situations sont données dans le tableau VI.72.1-3.

Tableau VI.72.1-3:

	Réseau	Courtes distances			Longues distances			
Situation	$d(\text{\AA})$	d_{1-2}	d_{3-4}	d_{5-6}	d_{4-5}	d_{6-7}	d_{8-9}	d_{10-11}
Co propre	2.263	0.611	-	0.726	-	1.474	1.509	1.604
0.5ML RT	2.266	1.173	-	0.809	1.741	1.574	1.584	1.486
+ 300°C 5 min	2.247	1.075	-	-	1.737	1.500	1.465	1.428
1.1ML RT	2.268	1.066	-	0.781	1.745	1.533	-	-
+300°C 5 min	2.260	0.912	0.810	-	1.578	1.438	1.450	1.485
+340°C 5 min	2.278	0.702	-	0.715	1.457	-	-	1.583
2.4ML RT	2.280	0.603	0.734	0.718	-	-	1.470	1.552
+300°C 5 min	2.255	0.826	0.738	0.723		1.409	1.476	1.433
+340°C 5min	2.274	0.961	0.818	0.754	1.675	1.449	1.449	1.451
+320°C 6 heures	2.289	0.855	0.765	0.739	1.677	1.444	1.441	1.460
+1.1ML + 310°C 2 h	2.260	0.979	0.832	0.758		1.446	1.486	1.460
3.4ML RT	2.387	0.746	-	0.706	1.497	1.505	1.512	-
+ 300°C 5 min	2.297	0.932	0.819	0.758	-	1.469	1.524	1.515
+ 300°C 10 min	2.281	1.248	0.996	0.828	1.778	1.593	1.540	1.559
+ 340°C 5 min	2.350	1.075	0.885	0.791	1.704	1.527	1.483	1.565
+ 360°C 5 min	2.355	0.980	0.845	0.779	1.690	1.511	1.519	1.505
+ 330°C 8 heures	2.323	1.161	0.859	0.815	1.784	1.563	1.510	1.505
7ML+flash à 340°C	2.217	1.270	-	-	1.800	1.575	-	1.657
+ 340°C 8 minutes	2.195	1.214	0.971	0.857	1.759	1.594	1.466	1.448

La double périodicité est maintenue pour les dépôts et les recuits. Pour les dépôts de platine les plus minces (0.5 et 1.1ML), les premières distances courtes, après dépôt, sont plus grandes que pour le cobalt. Sous l'effet des recuits, elles ont tendance à diminuer. Au delà (>2.5ML), on a le processus inverse : les premières distances se rapprochent, après dépôt, de celles du cobalt.

Les premières distances longues sont affectées de la même manière et l'effet est présent jusqu'à d_{4-5} , ce qui implique une déformation du substrat sous l'effet du platine au-delà de la zone diffuse.

Nous retrouvons ici structuralement les deux comportements différents déjà identifiés selon l'épaisseur initiale du dépôt. Dans le premier cas ($<2.5\text{ML}$), la diminution des distances traduit l'effet de mise en ordre du platine sur le cobalt (sans interdiffusion), ce qui explique l'évolution de la bande de valence en UPS. Dans le second cas ($>2.5\text{ML}$), l'augmentation des distances par formation d'un alliage est attendue.

Le tableau VI.T2.1-4 récapitule les structures sous forme d'un diagramme de phase de surface.

Tableau VI.T2.1-4:

T(°C)	Structures observées				
350		(1x1)	Epitaxie rotationnelle	(1x1)	(1x1) des //c
300	(1x1)	(1x1)		(1x1)	
200				c(2x2)	
RT	(1x1)	(1x1)	c(2x2)	c(2x2)	(1x1) ⁹
	0.5	1.1	2.5	3.6	7 ML

Cette étude par LEED souligne en particulier que recuire à 300°C un dépôt réalisé à l'ambiante n'est pas du tout l'équivalent, du point de vue structural, d'un dépôt à 300°C. Les mêmes structures sont identifiées mais pour la croissance à 300°C l'épitaxie rotationnelle est conservée jusqu'à 5ML_{eff} , avant le passage à une (1x1).

VI.2.1.6 Conclusion

L'évolution structurale et chimique pour le système Pt/Co($10\bar{1}0$) est relativement complexe. La structure dépend des conditions de préparation : température et épaisseur initialement déposée. Pour cette face, les recuits tendent toujours à améliorer l'épitaxie avec le substrat. Une épaisseur critique a été mise en évidence :

① Pour des épaisseurs inférieures à 2.5ML, il n'y a quasiment pas de diffusion. La structure cristallographique est (1x1) ou en épitaxie rotationnelle. Ce comportement est corrélé à la distance d'adsorption du platine.

② Pour des dépôts supérieurs à 2.5ML, il y a toujours diffusion. A 350°C une première étape plus rapide est suivie d'une évolution plus lente vers un équilibre, la composition d'équilibre pouvant être PtCo.

Le point important dans le contexte de ce travail est que les recuits, qu'il y ait ou non diffusion, favorisent toujours la mise en ordre et une augmentation du moment induit sur le platine. Cette augmentation du moment de platine serait à l'origine des fortes aimantations mesurées dans les alliages de Co-Pt. La question du rôle éventuel de cette aimantation induite dans le processus de diffusion est ouverte.

A 300°C l'évolution par recuit est plus lente. Il est raisonnable de penser que la composition finale sera celle obtenue par dépôt sur substrat chaud c'est à dire Pt₂Co.

VI.2.2. Dépôts de Pt sur la face Co(0001)

Tout comme pour la croissance, l'orientation du substrat peut avoir une influence majeure dans les processus de diffusion accompagnant les recuits des dépôts. Je présente ci-dessous les résultats obtenus pour des recuits de dépôts fractionnés sur la face Co(0001). Rappelons que la croissance à température ambiante (VI.1.3) s'accompagne d'une bonne épitaxie avec, aux premiers stades, une forte densité d'îlots de faible extension.

VI.2.2.1. Analyse Auger

VI.2.2.1.1. Analyse semi-quantitative

Les figures VI.2.2-1,-2,-3 présentent l'évolution des raies de basse énergie pour 1, 3 et 6ML pour divers temps de recuit et pour diverses températures allant jusqu'à 350°C. Ces spectres n'ont subi aucun traitement mathématique.

§ Dépôt de 1ML :

Le rapport $R = I_{\text{Co}} / I_{\text{Pt}}$ diminue avec les recuits successifs. Une telle évolution ne va pas dans le sens de la formation d'un alliage mais traduit une augmentation du signal de platine dans une proportion qui reste stable même après une heure de recuit à 350°C.

Ce comportement peut se comprendre à partir de la cinétique de croissance et en renforce l'analyse : nous avons vu qu'il était nécessaire de faire intervenir des îlots pour décrire les premiers stades de la croissance. Ces îlots devaient être présents en grand nombre et avoir une hauteur limitée (4 atomes). Les recuits sont à même de fournir une mobilité accrue aux atomes en surface et permettent souvent de faire relaxer les dépôts soumis à des contraintes. Ainsi l'évolution du spectre de basse énergie traduit certainement la coalescence des îlots. Un tel effet est prépondérant devant la possibilité de diffusion du platine dans le Co(0001), pour cette épaisseur.

§ Dépôt de 3ML :

La figure VI.2.2-2 montre une augmentation du rapport R dès 300°C(5min), ce qui traduit un processus de diffusion pour cette température. Une compétition avec l'étalement ne peut pas être mise en évidence, d'autant plus que, pour cette épaisseur, l'écart par rapport au mode couche par couche est déjà minime. Nous assistons, comme pour l'interface

Figure VI.2.2-1

Evolution du spectre Auger de basse énergie lors de recuits de 1ML de Pt/Co(0001) déposée à température ambiante.

Recuit de dépôts de Pt/Co(0001)

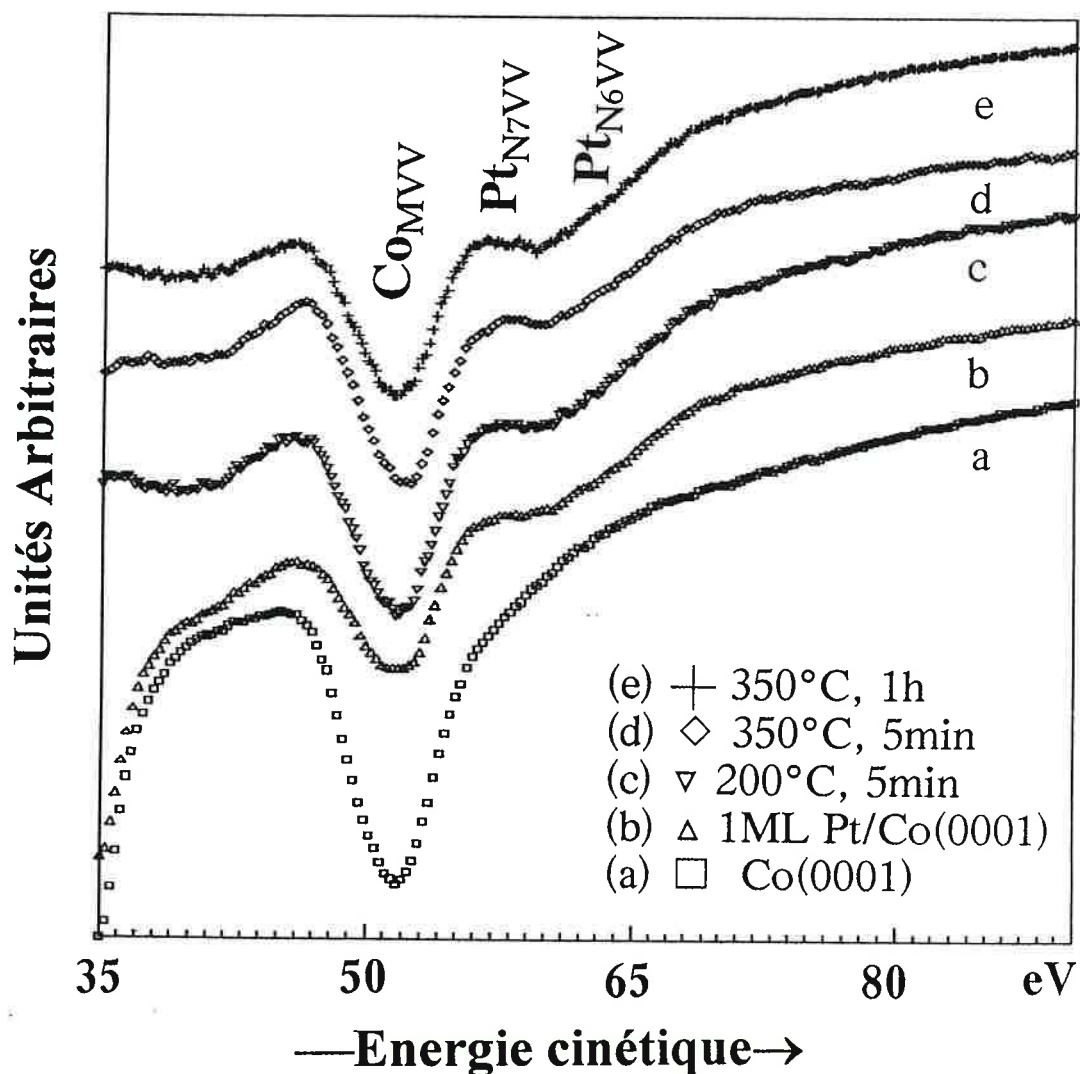


Figure VI.2.2-2

Evolution du spectre Auger de basse énergie lors de recuits de 3ML de Pt/Co(0001) déposée à température ambiante.

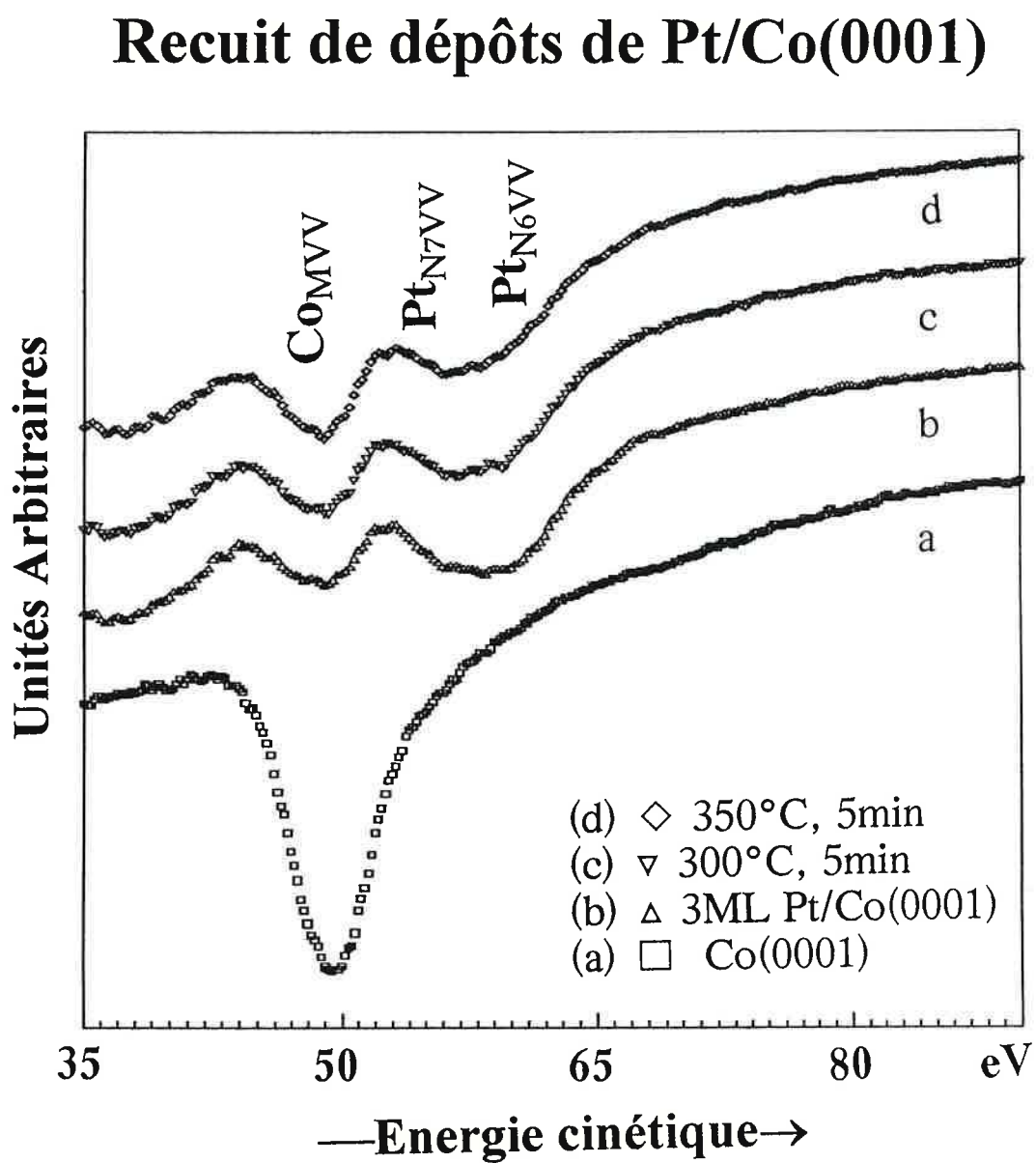
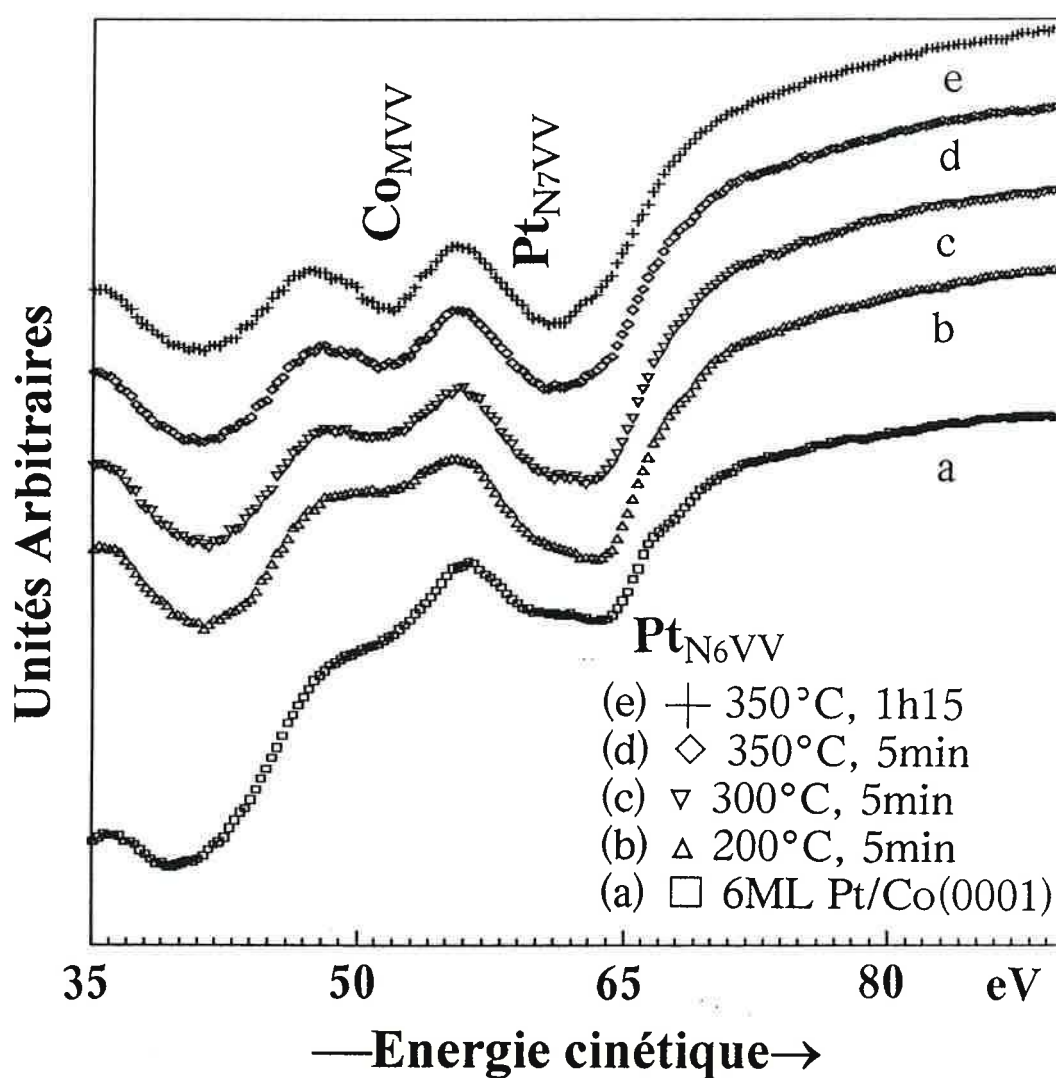


Figure VI.2.2-3

Evolution du spectre Auger de basse énergie lors de recuits de 6ML de Pt/Co(0001) déposée à température ambiante.

Recuit de dépôts de Pt/Co(0001)



Pt/Co($10\bar{1}0$), au démarrage du processus de diffusion seulement si une épaisseur critique de platine est présente à la surface.

↳ Dépôt de 6ML :

La figure VI.2.2-3 rend compte de la diffusion pour ce dépôt dont l'épaisseur est largement supérieure à l'épaisseur critique. Cependant le processus n'est pas flagrant pour une température de 200°C. A partir de 300°C, la diffusion est d'autant plus importante que la température est élevée, mais de longs recuits à une température définie (par exemple 350°C, courbe e) conduisent à une situation d'équilibre. A 350°C, la composition d'équilibre est proche de PtCo comme pour l'interface Pt/Co($10\bar{1}0$).

VI.2.2.1.2. Forme des raies Auger

Sur les figures VI.2.2-2 et VI.2.2-3, le basculement des intensités relatives des pics Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} , pour des temps et des températures de recuits croissants, est très nettement visible. Une telle évolution va dans le sens d'une augmentation de l'interaction entre le platine et le cobalt et corrélativement du magnétisme induit. Sur la figure VI.1.3-7, nous voyons que pour un dépôt de 6ML, le rapport IPt_{N7VV}/IPt_{N6VV} augmente avec le temps et la température de recuit pour atteindre une valeur identique au maximum observé lors du dépôt d'une monocouche. Ce résultat montre qu'il y a maximisation de l'aimantation induite sur le platine pendant les recuits tout comme pour l'interface Pt/Co($10\bar{1}0$). Par ailleurs, il est légitime de se demander si le magnétisme induit dans la première monocouche ne peut favoriser la stabilisation du platine à la surface du cobalt. Je reviendrai sur ce point après avoir présenté l'étude des recuits de dépôts sur la face ($11\bar{2}0$).

VI.2.2.2. Analyse structurale (LEED)

Les résultats significatifs, pour les recuits de dépôts de Pt/Co(0001), sont compilés dans le tableau VI.T2.2-1. Dans le cas de cette face, le paramètre $\|\bar{a}\|$ est cette fois-ci obtenu par exploitation de photos tandis que le paramètre $\|\bar{c}\|$ résulte d'une analyse de l'intensité de la réflexion de Bragg (tache 00).

Tableau VI.T2.2-1:

Compilation de données structurales pour les recuits de Pt/Co(0001)

Epaisseur déposée	Température de recuit	Paramètre dans le plan (Å)	Paramètres hors du plan (Å)
1ML	RT	$a=2.54\pm0.05$	$c=4.14\pm0.20$
	200°C, 5 minutes	$a=2.53\pm0.05$	$c=4.13\pm0.20$
	+ 350°C, 5 minutes	$a=2.50\pm0.04$	$c=4.16\pm0.20$
	+ 350°C, 60 minutes	$a=2.52\pm0.04$	$c=4.14\pm0.20$
2ML	RT	$a=2.51\pm0.04$	$c=4.13\pm0.20$
	200°C, 6 minutes	$a=2.53\pm0.04$	$c=4.13\pm0.20$
	+ 350°C, 5 minutes	$a=2.54\pm0.04$	$c=4.16\pm0.20$
	+ 350°C, 90 minutes	$a=2.53\pm0.04$	$c=4.19\pm0.20$
5ML	RT	$a=2.65\pm0.05$	$c=4.07\pm0.20$
	350°C, 60 minutes	$a=2.57\pm0.04$	$c=4.20\pm0.20$
6.5ML	RT	$a=2.62\pm0.09$	$c=4.10\pm0.20$
	350°C, 5 minutes	$a=2.86\pm0.09$	$c=4.05\pm0.20$

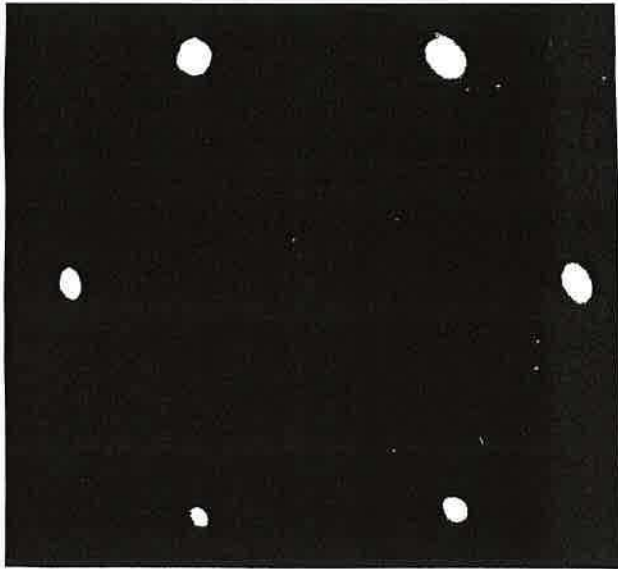
Dans tous les cas analysés, la symétrie hexagonale vue par LEED persiste (intensité identique pour les six taches équivalentes). Les courbes $I(V)$ ne peuvent pas être indexées par une structure fcc. Le contraste des diagrammes, déjà correct après dépôt à température ambiante, s'améliore et les taches deviennent plus fines, traduisant une meilleure qualité cristalline après recuit (figure.VI.2.2-4). Pour une analyse plus fine, plusieurs régimes doivent être distingués :

§Dépôts les plus minces, 1 et 2ML :

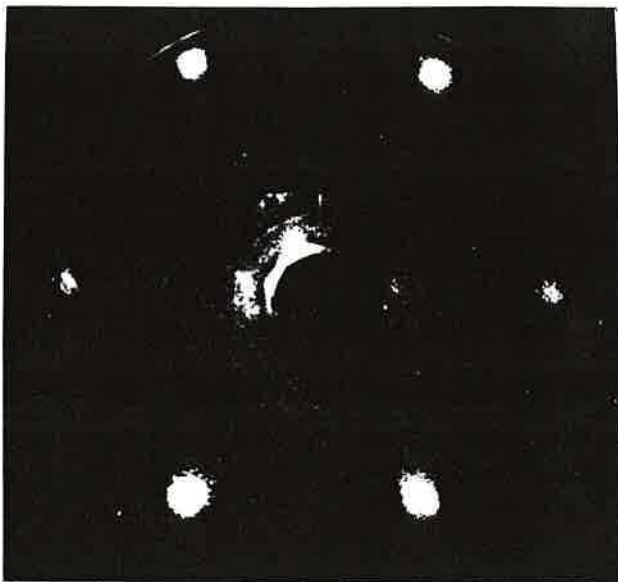
Pour ces dépôts, nous avons vu précédemment que l'analyse Auger ne mettait pas en évidence d'interdiffusion. D'autre part, lors de la croissance, les paramètres de maille sont adaptés à ceux du Co(0001) sous jacent. Le tableau VI.T2.2-1 ne montre aucune évolution des paramètres avec les recuits successifs. Ce résultat n'est pas étonnant puisque le platine, déjà en épitaxie, n'a pas tendance à diffuser.

Figure VI.2.2-4

Diagrammes de diffraction LEED de symétrie hexagonale pour le monocristal de Co(0001), un dépôt de 5ML de Pt et un recuit à 350°C



**Co(0001)
70eV**



**5ML Pt/Co(0001)
69eV**



**5ML Pt/Co(0001)
Recuit 1 heure à 350°C
67eV**

§ Dépôts plus épais, 5 et 6.5ML :

Dans ce cas deux tendances se distinguent :

* Pour des temps de recuits courts (5 minutes) et jusqu'à 350°C, le paramètre de maille dans le plan croît pour atteindre la valeur du paramètre d'un $Pt_{fcc}[111]$.

Après un premier recuit à 350°C, aucune trace de cobalt ne peut être décelée à la surface par analyse Auger. Dans cette phase, il y a donc essentiellement relaxation du dépôt vers un paramètre de maille propre au platine. Cependant, la diffusion devient effective si le recuit à 350°C suit des recuits à des température plus basses. Dans des expériences comparables, tout se passe comme si la cinétique de diffusion était plus rapide pour la face $(10\bar{1}0)$.

* Pour des temps de recuit plus longs, la diffusion est plus importante mais tend vers un alliage de surface. Le paramètre de maille avant recuit est partiellement relaxé ; les recuits entraînent une diminution très sensible du paramètre dans le plan. Ainsi, avec la formation de l'alliage, le platine se trouve à nouveau compressé.

VI.2.2.3. Conclusions

Cette étude montre que, pour des dépôts d'épaisseur suffisante, la diffusion dans le système Pt/Co(0001) favorise la formation d'un alliage de surface et non une dissolution de l'adsorbat. Les concentrations en platine qui reste proche de la surface sont toujours importantes. Hormis le meilleur étalement du dépôt de 1ML, le comportement pour les recuits de dépôts sur la face Co(0001) ne se distingue pas fondamentalement de celui observé sur la face Co $(10\bar{1}0)$.

VI.2.3. Dépôts de Pt sur la face $\text{Co}(11\bar{2}0)$

En complément des études précédentes, j'ai considéré le recuit de dépôts fractionnés à température ambiante sur la face $\text{Co}(11\bar{2}0)$. Sur cette face aucune épitaxie n'accompagne, en LEED, la croissance couche par couche. De même que pour les autres faces, nous escomptons un meilleur arrangement structural par recuit.

VI.2.3.1. Analyse Auger

La figure VI.2.3-1 présente l'évolution des raies Auger de basse énergie pour des dépôts de 0.8, 2 et 6ML réalisés à température ambiante et recuits à 350°C.

Pour le dépôt de 0.8ML, la figure VI.2.3-1 montre clairement une interdiffusion prononcée après 12 minutes de recuit. Ceci est aussi le cas, dans une moindre mesure, pour le dépôt de 2ML recuit pendant 20 minutes. Pour un dépôt plus épais (6ML), la diffusion reste limitée même après 5 heures de recuit.

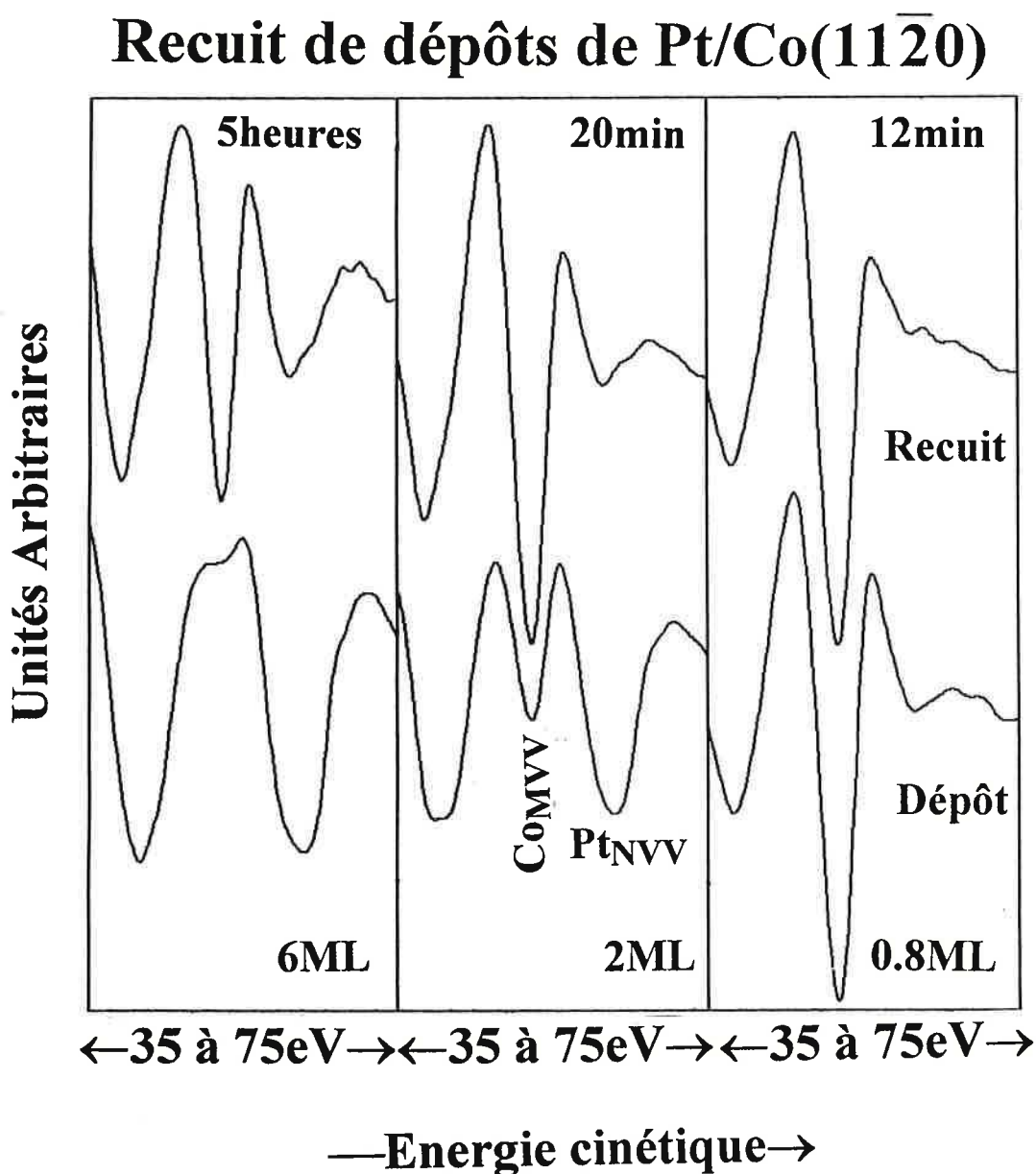
Le choix de ces situations permet la comparaison avec les comportements observés sur les deux autres faces. Il en ressort que le processus de diffusion ne suit pas les mêmes règles sur cette face. En particulier, la diffusion se produit pour les dépôts les plus minces (de l'ordre de 1ML), le blocage n'intervenant que pour 1.5ML à 2ML initialement déposées. Dans les exemples présentés pour 2 et 6ML, des recuits ultérieurs ne font pas évoluer les intensités relatives atteintes respectivement après 20 minutes et 5 heures. Pour ces épaisseurs (>2ML), on forme à nouveau un alliage de surface stable à 350°C.

Le point intéressant est la différence de comportement pour les dépôts les plus minces selon les orientations du substrat. La densité en cobalt joue un rôle-clef et favorise le maintien du platine en surface du $\text{Co}(0001)$ et $\text{Co}(10\bar{1}0)$.

L'évolution des raies Auger se fait selon les schémas déjà décrits. On a renversement des intensités relatives des pics Auger Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} . Ce processus accompagne la diffusion du platine dans le cobalt. Ce renversement traduit l'enrichissement en voisins cobalt pour le platine et l'aimantation induite sur ce dernier. La présence du moment induit, malgré la différence de comportement face à la diffusion, indiquerait *a priori* que l'aimantation du platine n'intervient pas dans la stabilisation de ce dernier à la surface.

Figure VI.2.3-1

Evolution du spectre Auger de basse énergie lors de recuits à 350°C de 0.8, 2 et 6ML de Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) déposées à température ambiante.



VI.2.3.2. Analyse structurale (LEED)

La principale conclusion, pour cette face, est que l'on ne gagne pas de façon systématique de l'ordre par recuit. Deux comportements nettement distincts sont mis en évidence.

① Pour les épaisseurs les plus minces ($<3\text{ML}$), un gain d'ordre structural est obtenu. Des recuits de l'ordre du quart d'heure font apparaître une structure incommensurable selon la plus grande des directions c'est à dire $2a\sin(\pi/6)$. La nature incommensurable de cette structure est traduite sans ambiguïté par le rapprochement entre les taches et leurs satellites à énergie d'électrons primaires croissante. (Cf. figure VI.2.3-2(photos et simulations)). La distance d'incommensurabilité est de 9\AA .

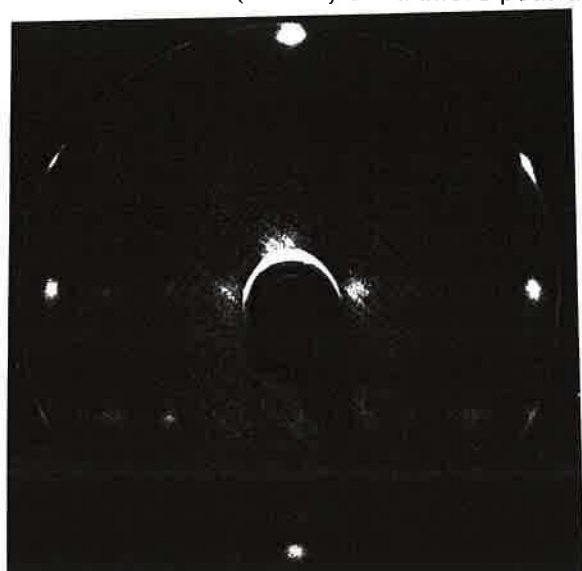
Cette surstructure est d'autant mieux définie que le dépôt initial est faible. Pour un dépôt de l'ordre de 3ML , cette structuration des diagrammes de diffraction est difficile à distinguer en raison d'un fond continu intense, ce qui pourrait traduire que l'alliage d'interface est enterré sous une couche désordonnée.

Une interprétation structurale de cette surstructure dans l'espace réel ne semble pas raisonnable puisque nous avons vu par Auger qu'elle est présente pour de fortes diffusions. Elle traduit l'ordre dans l'alliage formé

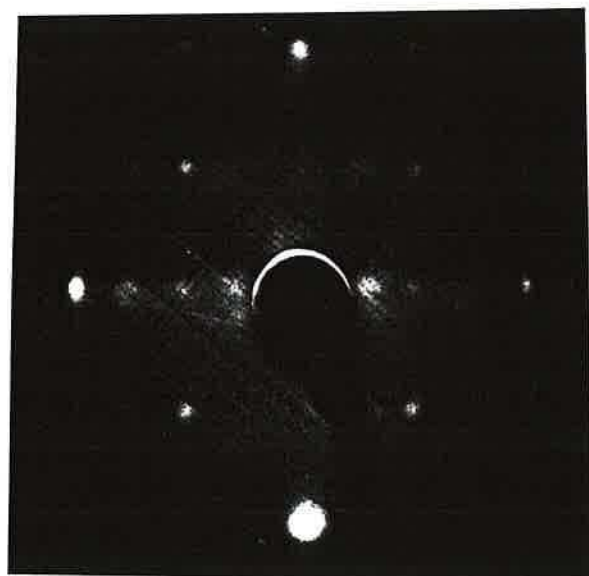
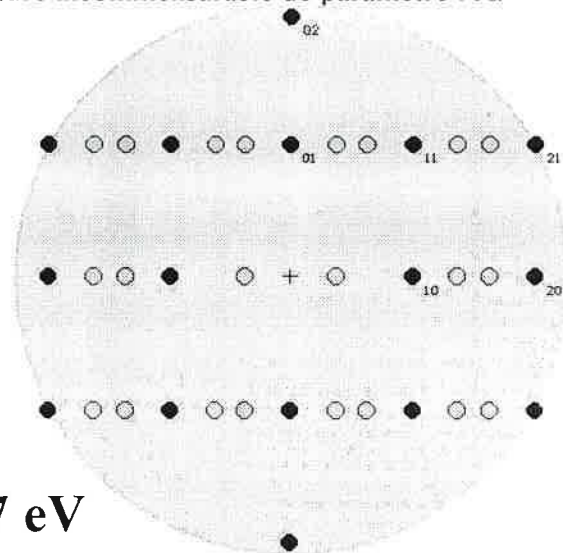
② Pour des dépôts plus importants ($>3\text{ML}$), aucune structure ne peut être observée après recuit, même après plusieurs heures à 350°C . Cette absence de gain d'ordre structural, malgré les recuits, est en contraste avec les résultats sur les deux autres faces. Une des explications possibles serait d'admettre que la formation "rapide" d'une interface diffuse et ordonnée ne contribue pas à mettre en ordre le platine sus-jacent qui n'aurait pas diffusé. Les grands paramètres de maille du substrat, conservés dans la structure incommensurable, pourraient expliquer un tel comportement.

Figure VI.2.3-2

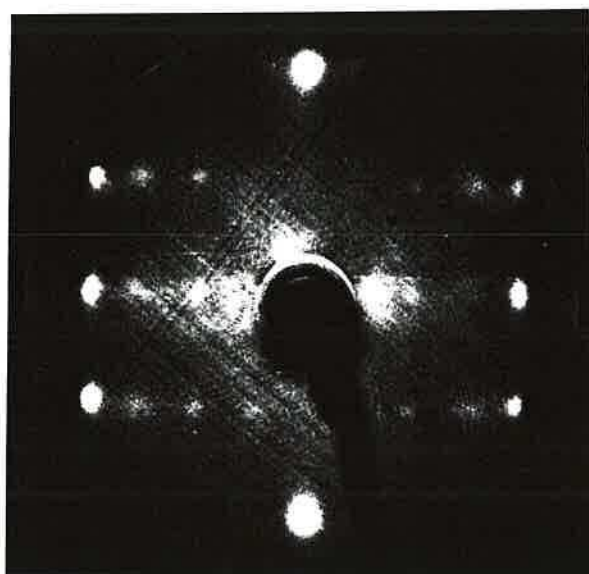
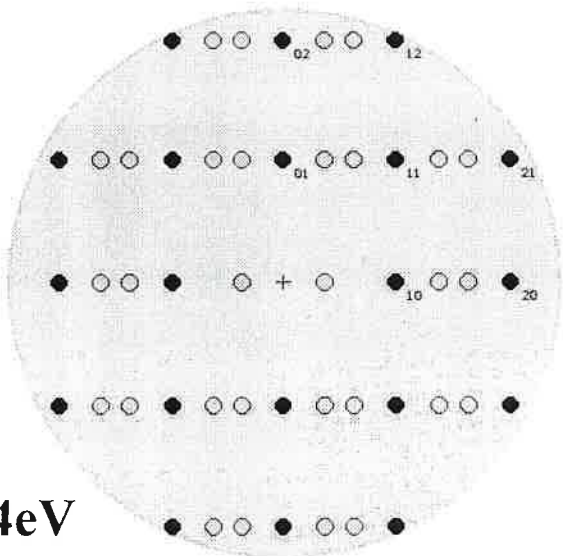
(Gauche) Evolution des diagrammes LEED pour un dépôt de 2ML de Pt/Co(11 $\bar{2}$ 0) recuit 17 min. à 350°C. (Droite) Simulations pour une structure incommensurable de paramètre 9Å.



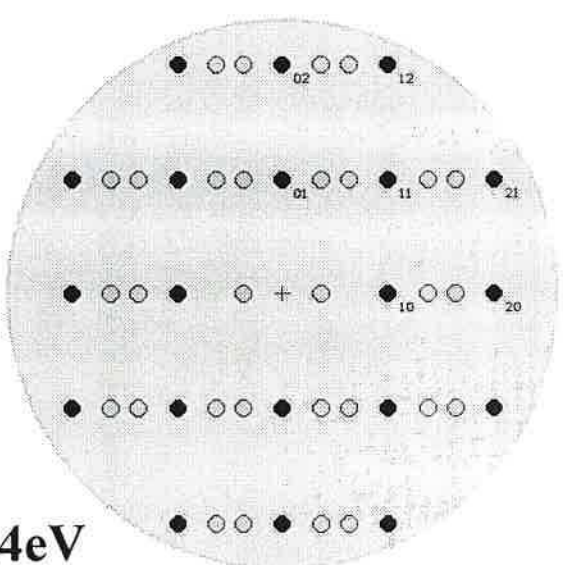
77.7 eV



90.4eV



102.4eV



VI.2.4. Conclusion

Un certain nombre de tendances générales se dégagent de ces études des effets de recuit sur des dépôts réalisés à température ambiante.

La mise en ordre structurale des dépôts est une règle générale mais non exclusive puisque les dépôts épais sur la face la plus ouverte ne se réorganisent pas. Ce gain d'ordre structural peut s'accompagner de surstructures relativement exotiques (épitaxie rotationnelle, structure incommensurable) présentes quand le dépôt d'origine n'est pas ou peu ordonné. En revanche, pour des dépôts a priori épitaxiés, la structure est conservée.

Dans tous les cas, la formation d'un alliage de surface est observée. Sa composition dépend de la température mais deux mécanismes de formation sont possibles selon l'orientation :

(i) sur les faces les plus denses : Non diffusion pour de faibles dépôts mais formation d'alliage au-delà d'une épaisseur critique.

(ii) pour la face la moins dense : Diffusion dès les faibles épaisseurs et formation d'un alliage stable bloquant l'interdiffusion pour des dépôts plus épais.

L'origine de ces deux types de comportement réside dans l'accommodation entre l'effet de taille (maintient du platine en surface) et les interactions latérales (qui favorisent la formation d'alliage).

Une fois formés, les alliages présentent une stabilité remarquable pour des recuits ultérieurs dans la même gamme de température.

L'aimantation induite sur le platine par le cobalt est systématiquement maximisée par la formation de l'alliage de surface pour atteindre des valeurs proches et/ou supérieures au maximum observé pour les dépôts à température ambiante. Les alliages volumiques à base de platine et de cobalt ont un comportement magnétique allant dans ce sens et une optimisation lors de la mise en ordre chimique de l'alliage n'est pas surprenante (Cf.II).

Par rapport au problème initialement posé, ces résultats montrent qu'une interdiffusion, même limitée, du platine et du cobalt favorise les propriétés magnétiques du système. Ce résultat explique les bonnes qualités des super réseaux Co-Pt(111) qui présentent des interfaces mal définies alors que selon les directions (110) et (100), les interfaces sont structuralement quasi-parfaites et corrélativement les caractéristiques magnétiques (anisotropie perpendiculaire

en particulier) sont plus mauvaises. On peut mettre en effet en regard, les densités des faces (111), (110) et (100) du platine avec les orientations (0001), $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ du cobalt.

A la lumière de cette étude, la croissance de superréseaux hcp, selon des orientations moyennement ouvertes, à des températures légèrement supérieures à l'ambiante, est réalisable et devrait conduire à des propriétés intéressantes.

Par ailleurs, nos observations sur la stabilité des alliages formés par recuit et leur qualité structurale renforcent l'intérêt des études récemment proposées de réalisation d'alliages, construits par MBE, et qui s'avèrent posséder des propriétés d'anisotropie magnétique meilleures que les multicouches.

Troisième Partie

Etude des sandwiches Co/Pt/Co

VI.3.1 Problématique particulière

VI.3.2. Sandwiches Co/Pt/Co($10\bar{1}0$)

VI.3.3. Sandwiches Co/Pt/Co(0001)

VI.3.4. Conclusion

VI.3. Sandwiches Co/Pt/Co(hcp)

Une autre façon de mieux décrire les interfaces mises en jeu dans les multicouches et superréseaux est de réaliser des sandwiches. Ces édifices sont la première pierre d'une multicouche ou superréseau et leur comportement est décisif pour les stades ultérieurs de la croissance. Partant d'un dépôt de platine sur le substrat de cobalt il est important de bien caractériser le cobalt, déposé au dessus du platine. La structure s'améliore-t-elle ou pas? Dans ce qui suit, je vais essayer de proposer des premières réponses. Après avoir situé la problématique spécifique liée à l'étude des sandwiches, je décrirai les résultats obtenus pour Co/Pt/Co($10\bar{1}0$) et Co/Pt/Co(0001).

VI.3.1 Problématique particulière

Les méthodes mises en oeuvre jusqu'ici ne se prêtent malheureusement pas toutes à l'étude de sandwiches. Ce point limitera nos possibilités d'investigations pour ce type d'édifice. En particulier, les spectroscopies faisant appel à des LPMI faibles ne conviennent guère (AES, UPS, EELS).

Même si, en AES, on choisit de travailler sur des pics correspondant à des LPMI plus grands, une modélisation des rapports d'intensité montre qu'il n'est pas raisonnable d'espérer en tirer des informations tant sur la nature des interfaces que sur la croissance du cobalt déposé. Dès lors, une analyse par AES n'aura de sens que si elle s'applique à des sandwiches pour lesquels l'élément sandwiché est déposé de façon à former un dépôt assez épais pour écranter totalement le substrat. Des sandwiches de ce type ne sont pas intéressants pour notre étude.

D'autre part l'étude d'une situation de sandwich n'a de sens que si la structure cristallographique peut, elle aussi, être suivie. Prétendre comprendre les conditions de croissance des superréseaux, impose de ne considérer que les sandwiches présentant une bonne qualité structurale en LEED. Je n'ai donc pas réalisé de sandwiches à partir des situations trop mal définies *a priori* comme par exemple des dépôts épais de Pt/Co($10\bar{1}0$) ou des dépôts de Pt/Co($11\bar{2}0$).

Si les possibilités d'étude et d'approche de ces systèmes sont limitées, les méthodes angulaires peuvent donner accès à des informations sur la répartition moyenne des atomes plan par plan.

Enfin, j'ai choisi de réaliser tous les dépôts de cobalt à température ambiante puisque nous avons vu que des températures modérées induisaient des effets d'interdiffusion qui rendraient caduques toute tentative de description des sandwichs.

VI.3.2. Sandwiches Co/Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0)

Selon cette orientation, nous avons vu dans les parties VI.1 et VI.2 que la qualité structurale était tout à fait variable quels que soient les paramètres considérés. Ainsi ai-je envisagé différentes situations initiales préalablement au dépôt de cobalt.

VI.3.2.1 Sandwiches élaborés à température ambiante

Je considère dans cette partie les sandwichs obtenus par dépôt à température ambiante sur des couches de platine déposées préalablement à l'ambiante sur le monocristal de cobalt.

VI.3.2.1.1 Analyse structurale

Pour de faibles épaisseurs de platine déposé ($\leq 1\text{ML}$), la structure cristallographique est de type (1x1), bien ordonnée et l'interface est abrupte. L'évaporation de cobalt sur de tels dépôts minces conduit à des clichés présentant un très bon contraste, traduisant une bonne épitaxie de l'ensemble.

Pour des dépôts plus importants, la structure du platine est médiocre. Ainsi, pour 2.7ML, nous savons que la structure c(2x2) est très mal définie (fond important). L'évaporation de 1.3ML de cobalt améliore sensiblement le contraste et restaure une structure (1x1). Un dépôt supplémentaire de 3ML de cobalt améliore encore le contraste qui reste cependant plus mauvais que celui du monocristal sous-jacent. Si nous n'avons pas directement accès à l'état structural du platine sandwiché, il est raisonnable d'imaginer que sa structure est améliorée. Même si les systèmes ne sont pas comparables, ce comportement rejoint les observations faites en SEXAFS sur le système Cu/Fe/Cu(001)^[20]. De tels réarrangements structuraux peuvent être décisifs au regard des propriétés magnétiques recherchées.

A partir du LEED, il est possible de déterminer les distances interplans pour les édifices que je viens de décrire. Le tableau VI_T3.2-1 donne les valeurs pour le cas des 2.7ML sandwichés. Lorsque l'échantillon est entièrement réalisé à température ambiante, les satellites correspondant aux distances courtes ne sont plus visibles. Cependant, la réalisation du sandwich entraîne un élargissement certain des pics de LEED I-V qui peuvent alors masquer les satellites correspondants. Ceux-ci sont restitués après de très brefs recuits de l'ensemble à

300°C, mais les distances courtes restent relativement grandes. Un tel résultat montrerait que, même si la structure dans le plan est bien restituée, il n'en va pas forcément de même pour la structure hors du plan. Remarquons de plus que le réseau est contracté par rapport au monocristal traduisant une modification de la forme du réseau selon z.

Tableau VI-T3.2-1:

Distances déterminées à partir des spectres de la réflexion
spéculaire en LEED pour un sandwich
Co(4ML)/Pt(2.7ML)/Co(10 $\bar{1}$ 0) réalisé à température ambiante:

	Réseau	Courtes distances			Longues distances			
Situation	d(Å)	d ₁₋₂	d ₃₋₄	d ₅₋₆	d ₄₋₅	d ₆₋₇	d ₈₋₉	d ₁₀₋₁₁
cobalt propre	2.263	0.611	-	0.726	-	1.474	1.509	1.604
Réalisé à RT	2.229	-	-	-	1.676	1.596	1.526	1.441
+ flash à 300°C	2.231	0.878	0.758	0.742	-	1.524	1.497	1.428

Le cobalt de surface semble donc être dans une structure cristallographique proche de celle du monocristal sans respecter parfaitement la structure selon z, ce qui favoriserait l'épitaxie.

VI.3.2.1.2 Analyse chimique

L'évolution des intensités Auger est cohérente avec une croissance uniforme du cobalt sur le dépôt de platine. Cependant, après chaque évaporation, l'échantillon a été repositionné devant l'analyseur. Un tel protocole entraîne des variations conséquentes du fond continu. Ainsi, aucune évolution claire des pics Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} n'a pu être mise en évidence. Je préfère décrire plus en détail les résultats d'XPS.

La grande profondeur d'analyse de l'XPS et ses possibilités angulaires en font une méthode privilégiée pour l'étude des sandwiches. Considérons plus particulièrement un sandwich contenant une seule couche de platine. Un tel sandwich peut nous renseigner sur l'interaction entre ces deux éléments.

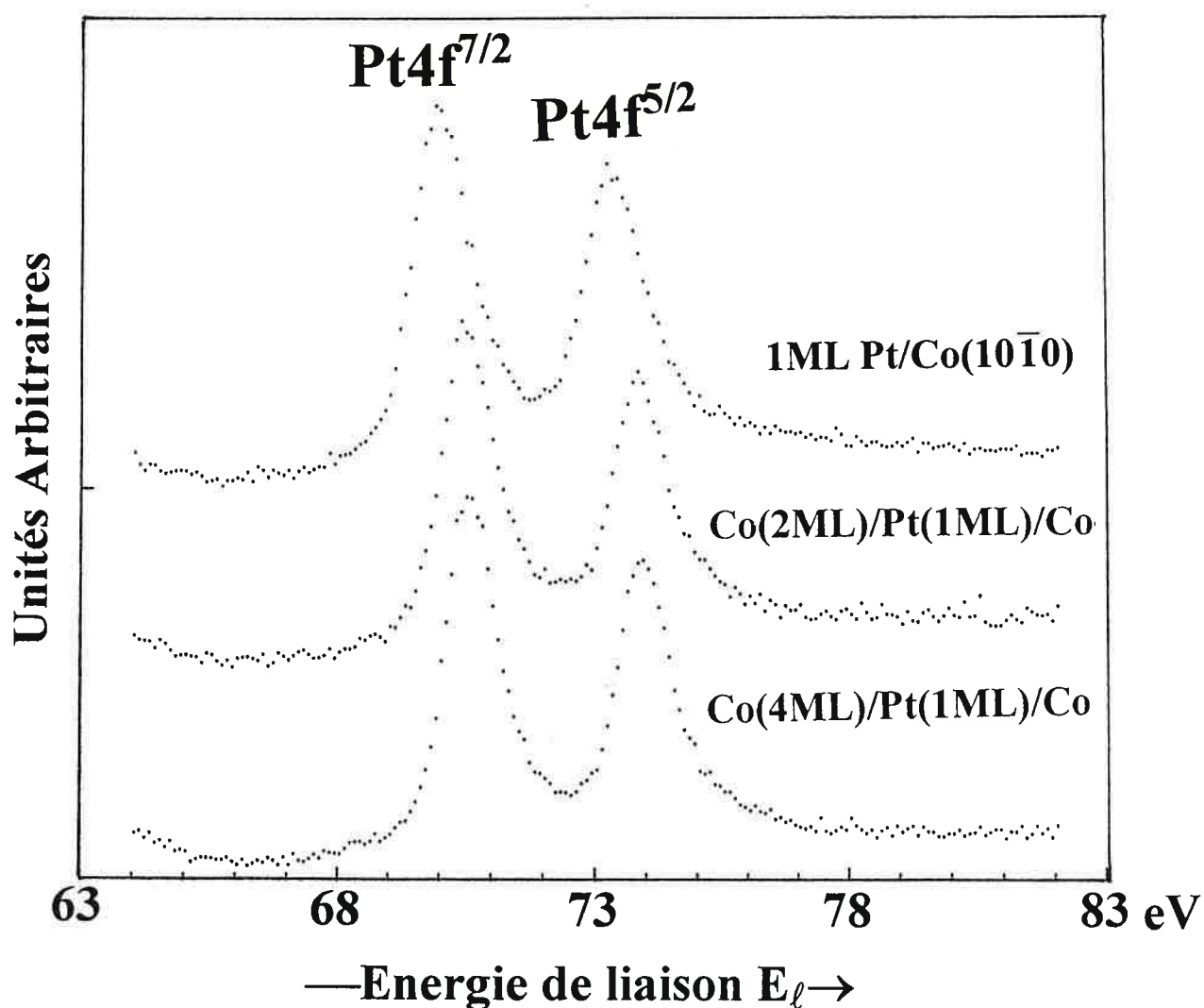
☞ Raies de coeur Pt4f :

La figure VI.3.2-1 présente l'évolution, en fonction de l'épaisseur de cobalt déposée, des raies Pt4f pour un dépôt initial de platine de 1ML réalisé à température ambiante. Pour 2ML de cobalt, nous observons un déplacement uniforme de 0.5eV de ces pics vers les

Figure VI.3.2-1

Evolution des pics Pt4f lors de la réalisation du sandwich
Co(4ML)/Pt(1ML)/Co($10\bar{1}0$) à température ambiante.

Sandwich Co/Pt/Co($10\bar{1}0$)



XPS, AlK α , PE=10eV

énergies de liaison plus élevées. Un dépôt supplémentaire de 2ML augmente de 0.2eV ce déplacement. L'écart de 0.7eV est très largement supérieur à ce qui a été mesuré sur les situations d'alliage provoquées par recuit (0.45eV).

L'existence d'un déplacement supplémentaire montre que l'influence du cobalt sur le platine peut se faire à relativement grande distance.

La forme des pics ne varie pas. Ce résultats montre très clairement que tous les atomes de platine dans le sandwich ont le même environnement. Ceci *a priori* exclut toute diffusion. Le sens du déplacement correspond bien à un fort enrichissement des atomes de platine en voisins cobalt. Essayons cependant de mieux décrire la position des atomes de platine dans cet édifice par l'analyse de la variation angulaire des pics de photoémission.

☞ Analyse angulaire :

Les figures VI.3.2-2 et VI.3.2-3 présentent l'évolution des pics Co3p et Pt4f en fonction de l'angle d'analyse pour Co(2ML)/Pt(1ML)/Co(10 $\bar{1}$ 0) et Co(4ML)/Pt(1ML)/Co(10 $\bar{1}$ 0) respectivement. La figure VI.3.2-2 montre une plus forte contribution relative pour le cobalt aux faibles et aux grands angles que pour des angles intermédiaires. Ce comportement est encore plus marqué sur la figure VI.3.2-3. (Comparer en particulier ces deux figures pour un angle de 15°). Nous pouvons quantifier un tel effet.

Pour un sandwich parfait Co(d_{Co})/Pt(d_{Pt})/Co(Substrat $d=\infty$), les intensités en fonction de l'angle d'émission ϑ sont données par les relations suivantes :

$$I_{Co} = I_{Co}^{\infty} \left(e^{-\frac{d_{Pt}}{\lambda_{Pt} \cos \vartheta}} \cdot e^{-\frac{d_{Co}}{\lambda_{Co} \cos \vartheta}} + 1 - e^{-\frac{d_{Co}}{\lambda_{Co} \cos \vartheta}} \right)$$
$$I_{Pt} = I_{Pt}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{d_{Pt}}{\lambda_{Pt} \cos \vartheta}} \right) \cdot e^{-\frac{d_{Co}}{\lambda_{Co} \cos \vartheta}}$$

où λ_{Pt} et λ_{Co} sont les LPMI.

Les relations peuvent être simplifiées en prenant $\lambda_{Pt}=\lambda_{Co}$ ce qui constitue une bonne approximation pour les raies Co3p et Pt4f dont les énergies de liaison sont voisines. Ces équations montrent qu'une sensibilité correcte à la nature des interfaces ne peut être obtenue que si la couche sandwichée est de faible épaisseur (<3ML) ; au delà, l'évolution des intensités n'est plus significative.

Compte tenu des épaisseurs de platine déposées, le satellite des raies 4f est négligeable. J'ai donc considéré directement le rapport I_{Pt4f}/I_{Co3p} pour quantifier l'évolution angulaire. Ce

Figure VI.3.2-2

Photoémission angulaire sur un sandwich
Co(2ML)/Pt(1ML)/Co($10\bar{1}0$) réalisé à température ambiante.

Sandwich Co/Pt/Co($10\bar{1}0$)

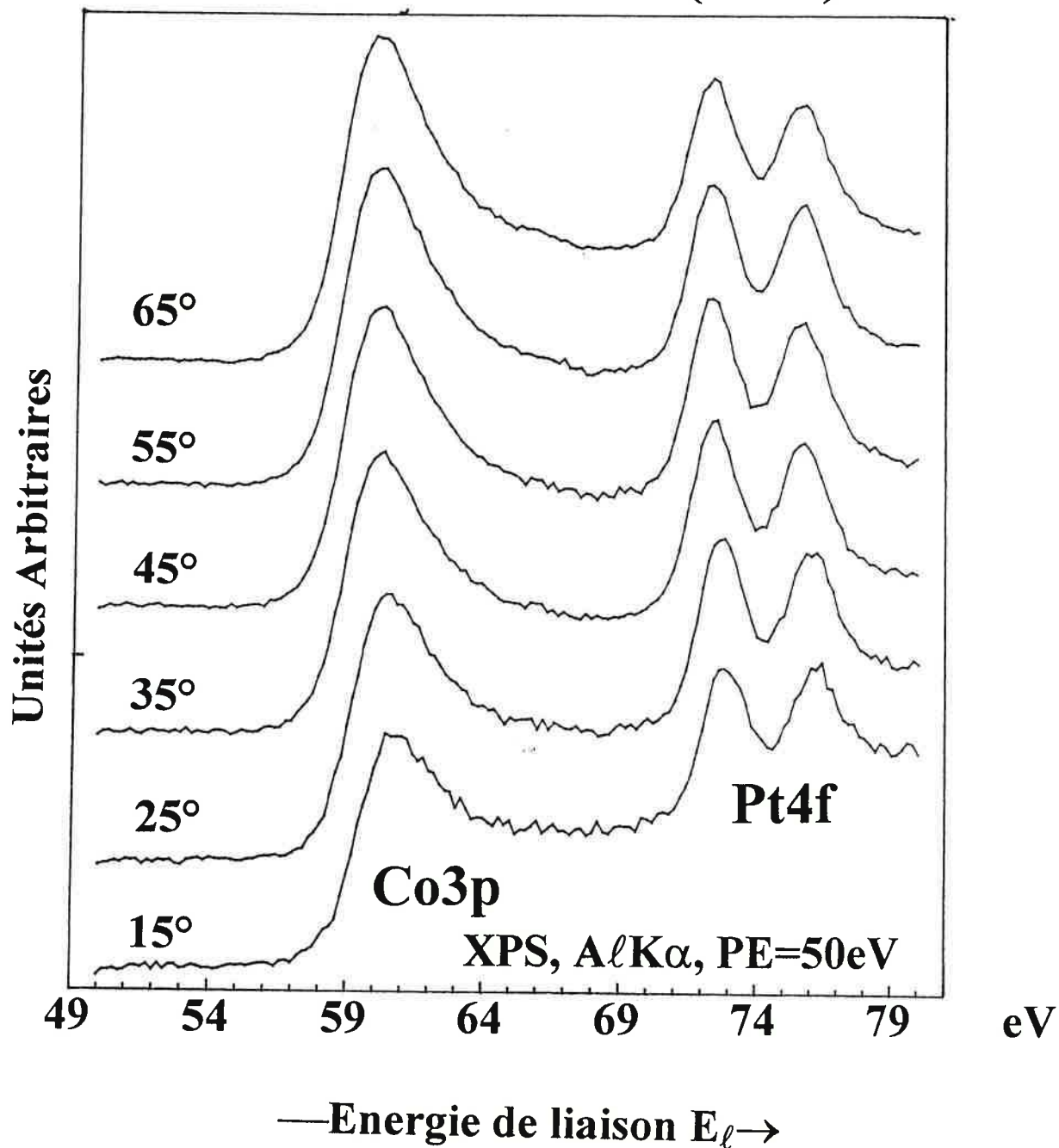


Figure VI.3.2-3

Photoémission angulaire sur un sandwich
Co(4ML)/Pt(1ML)/Co($10\bar{1}0$) réalisé à température ambiante.

Sandwich Co/Pt/Co($10\bar{1}0$)

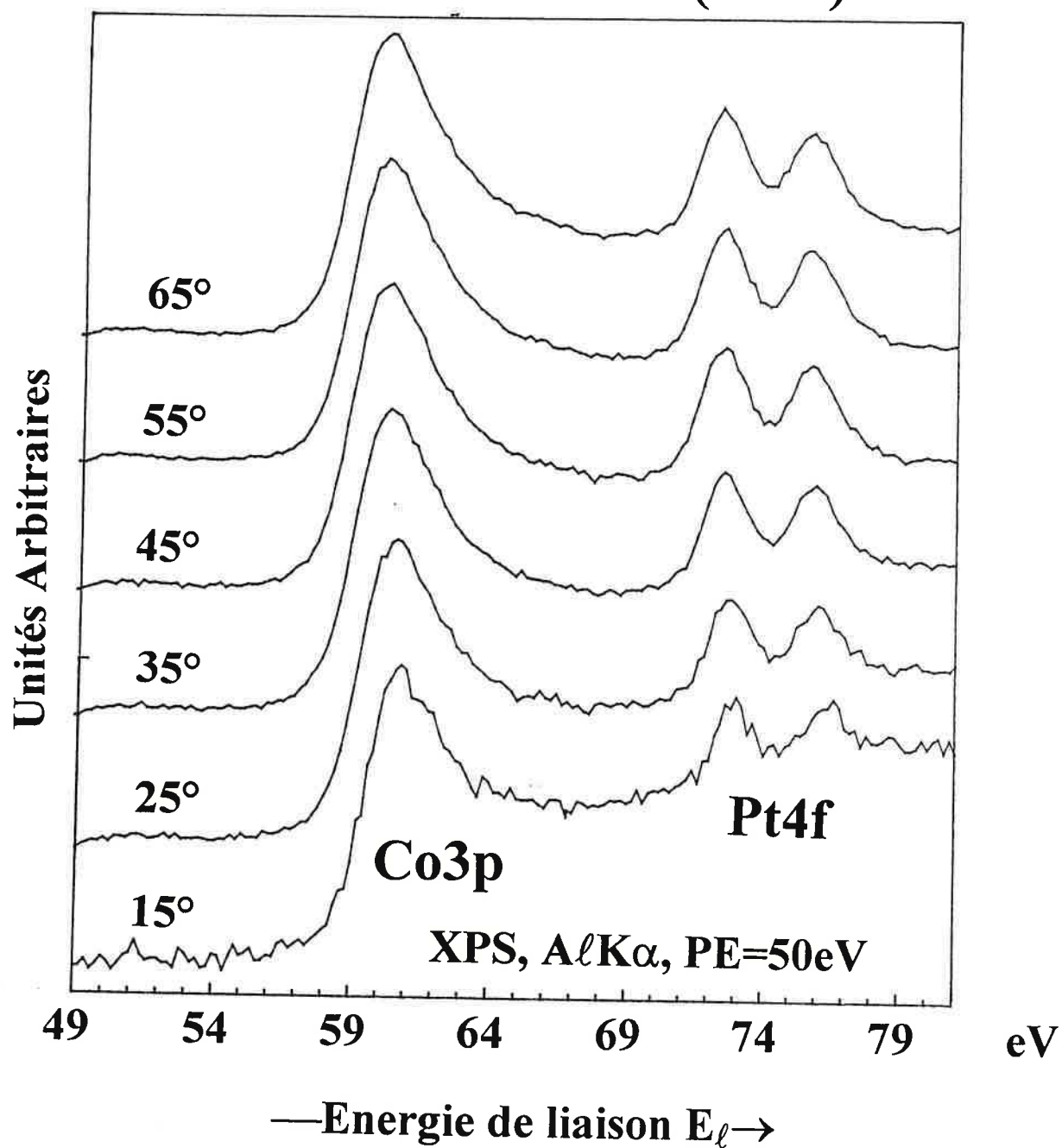


Figure VI.3.2-4

Evolution du rapport IP_{4f}/ICo_{3p} en fonction de l'angle d'analyse pour un sandwich $Co(2ML)/Pt(1ML)/Co(10\bar{1}0)$ réalisé à température ambiante.

Sandwich $Co/Pt/Co(10\bar{1}0)$

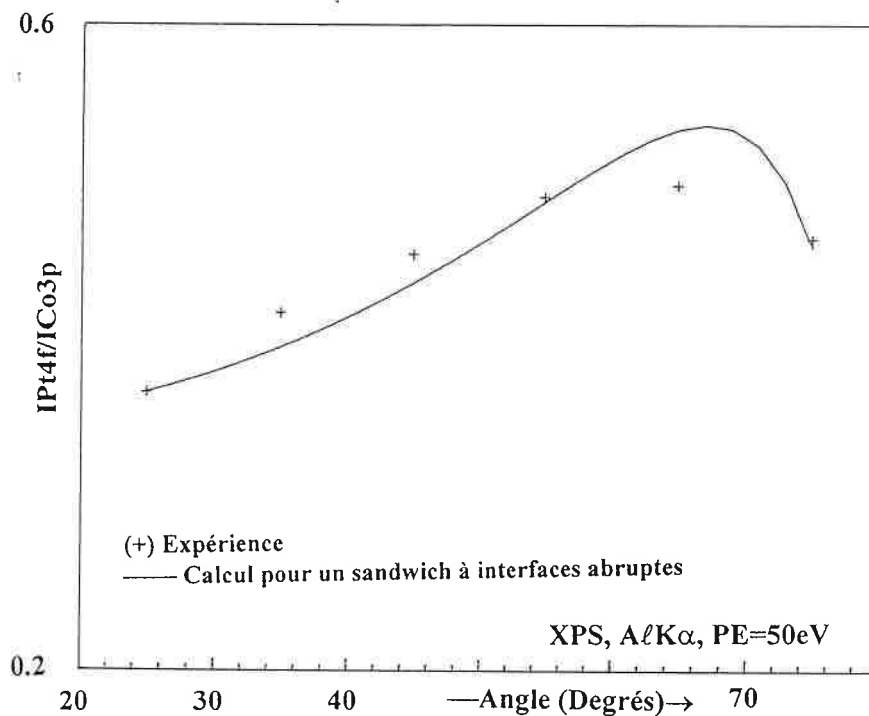
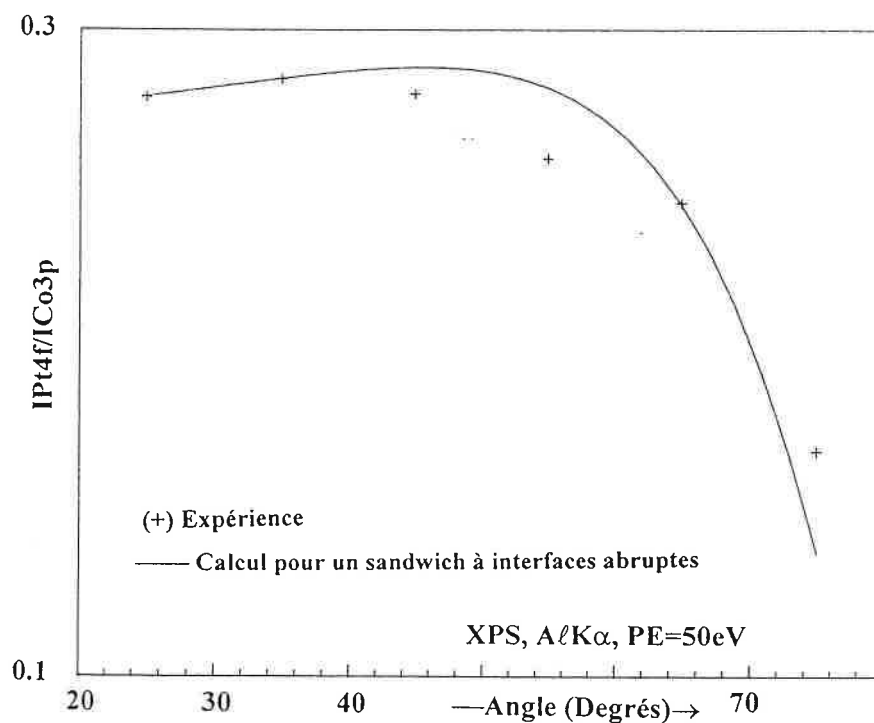


Figure VI.3.2-5

Evolution du rapport IP_{4f}/ICo_{3p} en fonction de l'angle d'analyse pour un sandwich $Co(2ML)/Pt(1ML)/Co(10\bar{1}0)$ réalisé à température ambiante.



rapport, pour les deux types de sandwichs analysés, est présenté sur les figures VI.3.2-4 et VI.3.2-5. La courbe continue résulte du calcul à partir des équations précédentes.

L'accord entre le modèle et les points expérimentaux est satisfaisant. Sur les deux courbes, le rapport est légèrement trop petit aux angles pour lesquels un maximum d'intensité relative du platine est attendue (angles intermédiaires). Mais l'accord, aux angles pour lesquels le rapport privilégie le cobalt, est bon. Si l'écart expérience-calcul est associé à des interfaces diffuses, pour les épaisseurs de platine mises en jeu, il est plus raisonnable d'invoquer un effet de rugosité de la surface et par conséquent du dépôt, qui perturbe plus le signal du platine que celui du cobalt. Un ajustement plus fin visant à établir la concentration selon z confirme en fait bien la présence d'un sandwich très abrupt.

Retenons de cette analyse que la variation angulaire des intensités XPS est cohérente avec des interfaces abruptes. Cette interprétation est en bon accord avec le déplacement observé sur les raies de coeur Pt4f.

VI.3.2.2 Sandwiches réalisés à partir de Pt déposé à 300°C

De façon complémentaire à la situation précédente, je considère ici les sandwiches réalisés à partir de situations Pt/Co pour lesquelles le platine a déjà diffusé. Que l'on dépose le cobalt sur du platine recuit ou sur des dépôts à 300°C, le résultat est très voisin. Je limiterai la présentation à ce dernier cas.

↳ Sandwiches Co/Pt/Co($10\bar{1}0$):

Je présente les résultats de sandwiches pour lesquels les épaisseurs effectives de platine déposées à 300°C étaient de 1.1, 3.6 et 5.8ML. Avant de déposer le cobalt, les diagrammes sont bien contrastés ; ils présentent une structure quasi-incommensurable pour les deux premières épaisseurs de platine et une symétrie de type (1x1) pour la dernière (Cf VI.1.2). J'ai déposé des épaisseurs allant de 3 à 6ML de cobalt sur le platine. L'AES reste cohérent avec un bon recouvrement du platine. Le tableau VI_T3.2-2 donne les distances interplans pour quelques situations typiques.

Tableau VI_T3.2-2:

Distances déterminées à partir des spectres de la réflexion spéculaire en LEED pour des sandwiches où le platine a été déposé à 300°C et le cobalt à température ambiante

	Réseau	Courtes distances			Longues distances			
Situation	d(Å)	d ₁₋₂	d ₃₋₄	d ₅₋₆	d ₄₋₅	d ₆₋₇	d ₈₋₉	d ₁₀₋₁₁
cobalt propre	2.263	0.611	-	0.726	-	1.474	1.509	1.604
Co _{3ML} /Pt _{3.6MLEff} /Co($10\bar{1}0$) RT	2.206	0.990	-	-	-	1.545	1.531	1.566
Co _{6ML} /Pt _{3.6MLEff} /Co($10\bar{1}0$) RT	2.203	-	0.749	0.776	-	1.514	1.511	-
+ recuit à 300°C, 6minutes	2.258	-	0.810	-	-	1.607	1.582	1.558
Co _{4ML} /Pt _{5.8MLEff} /Co($10\bar{1}0$) RT	2.189	-	-	-	-	1.545	1.531	1.566

Pour de tels édifices, la structure des dépôts de cobalt est toujours de type (1x1) et le contraste reste très bon jusqu'à environ 3ML de cobalt puis se dégrade très lentement. De brefs recuits à 300°C restituent une qualité de diagramme identique au monocristal de cobalt avec des paramètres comparables à ceux du Co($10\bar{1}0$) (même selon z).

Lorsque les satellites sont visibles, ils donnent des distances interplans supérieures à celles du cobalt monocristallin. L'évolution relative entre satellites et pics principaux est

Figure VI.3.2-6

Spectres LEED I-V sur la tache spéculaire pour un dépôt de 2.5ML de Pt/Co($10\bar{1}0$) réalisé à température ambiante et recuit à 350°C pendant 5 minutes.

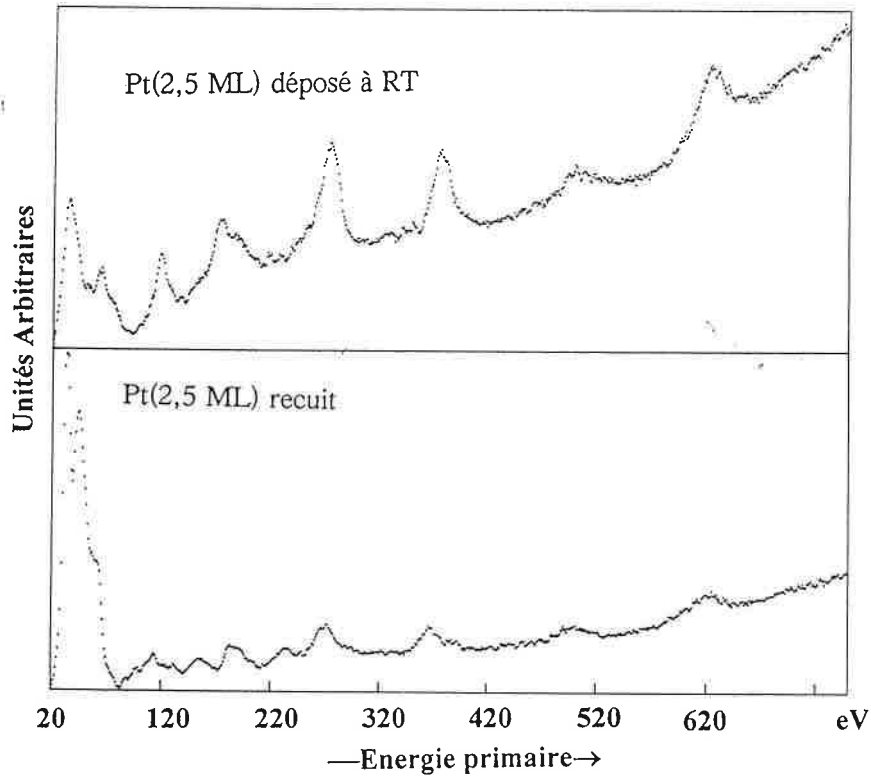
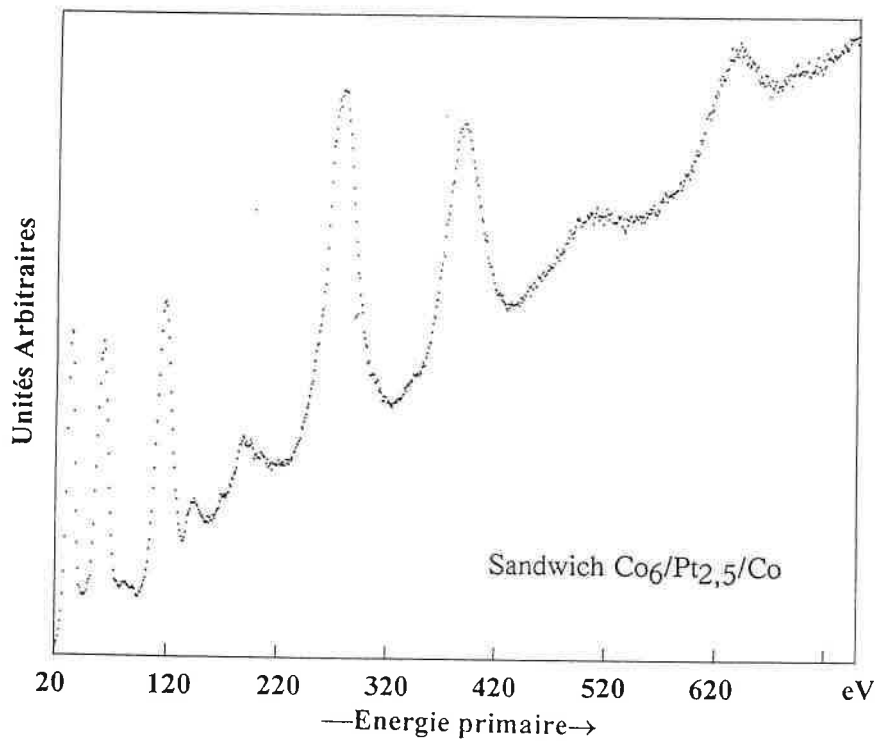


Figure VI.3.2-7

Spectres LEED I-V sur la tache spéculaire pour un sandwich Co(6ML)/Pt(2.5ML Recuit à 350°C)/Co($10\bar{1}0$) réalisé à température ambiante.



illustrée dans les figures VI3.2-6 et VI3.2-7, respectivement pour 2.5ML de platine déposées à l'ambiante, recuites à 350°C et sandwichées avec 6ML de cobalt. La contraction est d'autant plus importante que l'épaisseur de platine sandwichée est grande.

Notons que les distances courtes augmentent alors que le paramètre de maille du réseau diminue. Ceci implique une maille plus cubique que celle du cobalt d'origine. Ce comportement est à imputer à la présence du platine qui induit l'épitaxie du cobalt. La structure du cobalt en surface est toujours (1x1) avec les paramètres du $\text{Co}(10\bar{1}0)$. De très brefs recuits à seulement 300°C relaxent complètement le cobalt.

⚡ *Bi-Sandwiches Pt/Co/Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0):*

Puisqu'il est possible de restituer complètement la structure du monocristal dans la couche supérieure d'un sandwich il est intéressant d'aller un peu plus loin en ré-évaporant du platine au dessus de cet édifice afin de voir à quel point son comportement sera identique à celui qu'il présentait sur le monocristal.

A cette fin, j'ai réalisé un échantillon construit de la façon suivante :

- ① 2.5 monocouches de platine déposées à 300°C sur du $\text{Co}(10\bar{1}0)$
- ② Recuit de ce dépôt pendant 90minutes à 300°C : absence de diffusion, structure quasi-incommensurable.
- ③ Dépôt de 6ML de cobalt à température ambiante : structure (1x1), faible fond en LEED
- ④ Recuit à 300°C durant 6 minutes : pas de diffusion par AES, excellent cliché LEED (figure VI.3.2-8).
- ⑤ Dépôt de 2.5ML de platine à température ambiante : structure c(2x2) de qualité identique sinon meilleure que pour le dépôt sur $\text{Co}(10\bar{1}0)$.
- ⑥ Recuit de l'ensemble à 300°C durant 5 minutes : structure quasi-incommensurable avec des taches légèrement plus larges que pour le recuit de 2.5ML de Pt/Co(10 $\bar{1}$ 0) à 350°C.

Le platine au sommet de l'édifice reproduit donc exactement le même comportement que s'il avait été déposé sur le monocristal. Si nous nous souvenons que les conditions d'observation des clichés c(2x2) et quasi-incommensurables à partir de recuits sont très strictes, nous pouvons conclure que la qualité du cobalt au-dessus d'un sandwich préparé sur du platine déposé à 300°C sur du $\text{Co}(10\bar{1}0)$ est équivalente à celle du monocristal lui-même. Nous avons

ainsi commencé à construire un superréseau de $\text{Co}(10\bar{1}0)/\text{Pt}(\text{Incommensurable})/\text{Co}(10\bar{1}0)$. Les propriétés, notamment magnétiques, d'un tel platine densifié dans un sandwich de cobalt ne sont pas déterminées à ce stade du travail, mais cet édifice artificiel possède des propriétés remarquables en terme de stabilité devant le bombardement ionique.

Nous venons de montrer qu'il était possible de réaliser des superréseaux pour la direction cristallographique $(10\bar{1}0)$ dans des conditions expérimentales particulières. Nous avons aussi vu que le cobalt ne s'épitaxiait pas avec les même paramètres interplans que ceux du monocristal mais que l'ensemble des paramètres peut être relaxé aisément par des recuits à des température très modérées. Analysons à présent le cas des sandwiches $\text{Co}/\text{Pt}/\text{Co}(0001)$ puisque dans ce cas une épitaxie est présente dès la température ambiante.

VI.3.3. Sandwiches Co/Pt/Co(0001)

Les atténuations Auger après dépôts de cobalt sont cohérentes avec un mode de recouvrement proche de celui que donnerait du couche par couche.

Je vais discuter le cas particulier d'un sandwich réalisé sur un dépôt assez épais (6ML) de platine recuit suffisamment pour que les paramètres de maille du platine relaxent complètement mais en évitant cependant l'interdiffusion. L'idée est de réaliser un sandwich à partir d'une couche de platine relaxée et d'analyser alors le comportement structural du cobalt.

Les figures VI.3.3-1 et VI.3.3-2 montrent respectivement l'évolution des paramètres de maille et les courbes LEED I-V durant la construction du sandwich.

Les diagrammes de diffraction ne s'améliorent pas avec le dépôt de cobalt. Le fond continu augmente régulièrement mais reste assez faible. Un élargissement des taches de diffraction indiquant une mauvaise définition du paramètre de maille est observé. Mais aucune surstructure n'a pu être mise en évidence. La qualité structurale des dépôts (toujours à RT) reste cependant très bonne, même pour des dépôts de 8ML de cobalt. Les diagrammes correspondant au sandwich sont montrés sur la figure VI.3.3-3. La symétrie d'ordre 6 caractéristique d'une structure (0001)hcp persiste pour tous les dépôts.

L'évolution des paramètres de maille avec le recouvrement de cobalt (figure VI.3.3-1) est tout à fait symétrique de celle observée lors de la croissance du platine sur le Co(0001). Pour des dépôts inférieurs à 4ML, le cobalt s'adapte au réseau de platine sous-jacent puis relaxe vers des paramètres de maille dans le plan plus petits. Le paramètre hors du plan n'évolue pas significativement. La relaxation des paramètres pour ces dépôts peut aussi être obtenue par recuit à 300°C.

La meilleure confirmation de l'édifice hcp est probablement donnée dans la figure VI.3.3-2. Les courbes LEED I-V sur la tache spéculaire d'un dépôt de 2ML de platine sur du Co(0001) et du sandwich Co(8ML)/Pt(6ML)/Co(0001) sont quasiment identiques. Cependant, dans l'un des cas, c'est du platine qui se trouve à la surface et dans l'autre du cobalt! Ces courbes montrent donc un retour complet vers la structure Co(0001) selon z pour le cobalt déposé et les diagrammes de diffraction LEED restent caractéristiques d'une symétrie hcp.

Figure VI.3.3-1

Evolution des paramètres de maille lors de la réalisation d'un sandwich Co(8ML)/Pt(6ML)/Co(0001) à température ambiante.

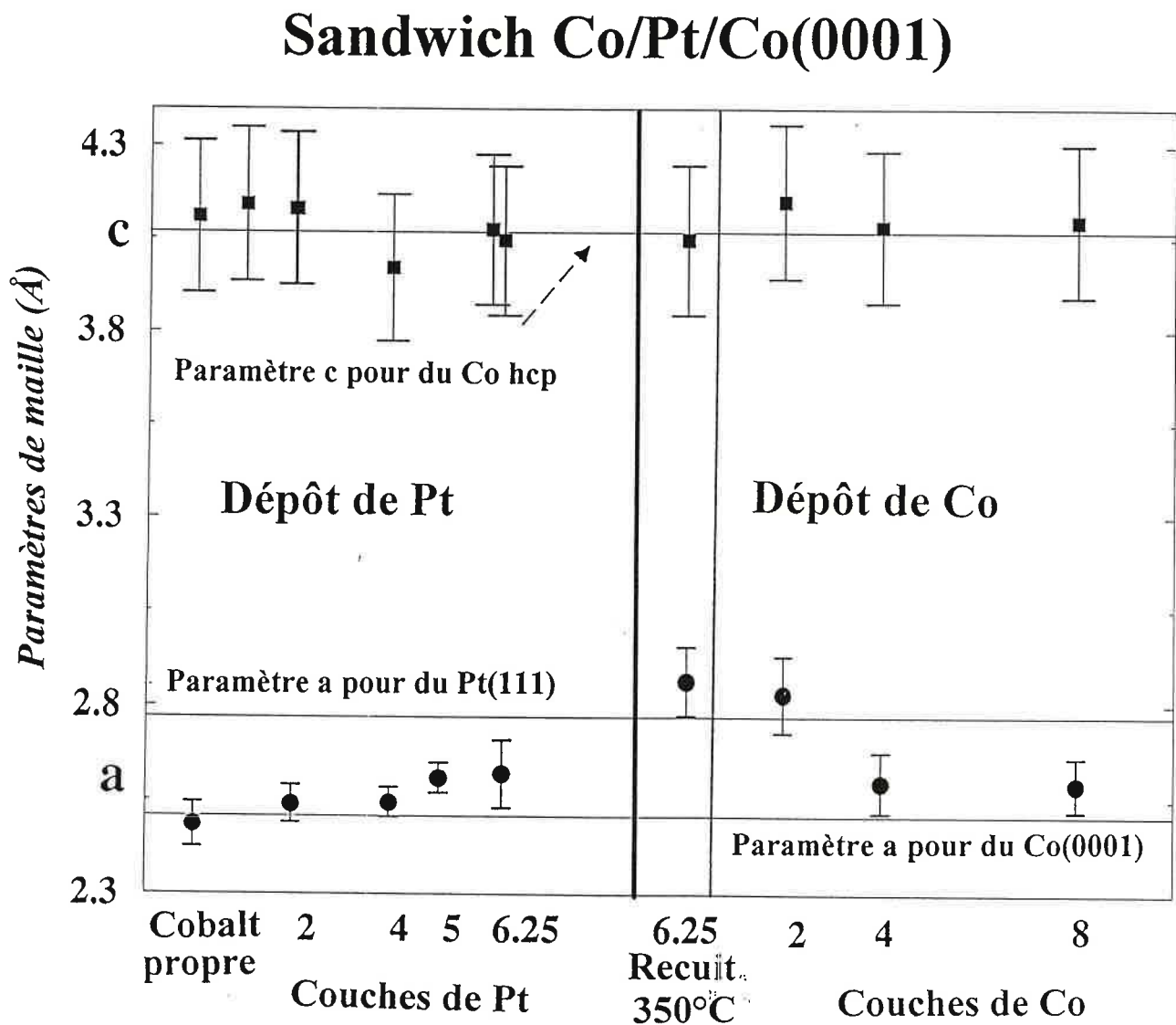


Figure VI.3.3-2

Evolution des spectres LEED I-V lors de la réalisation d'un sandwich Co(8ML)/Pt(6ML)/Co(0001) à température ambiante.

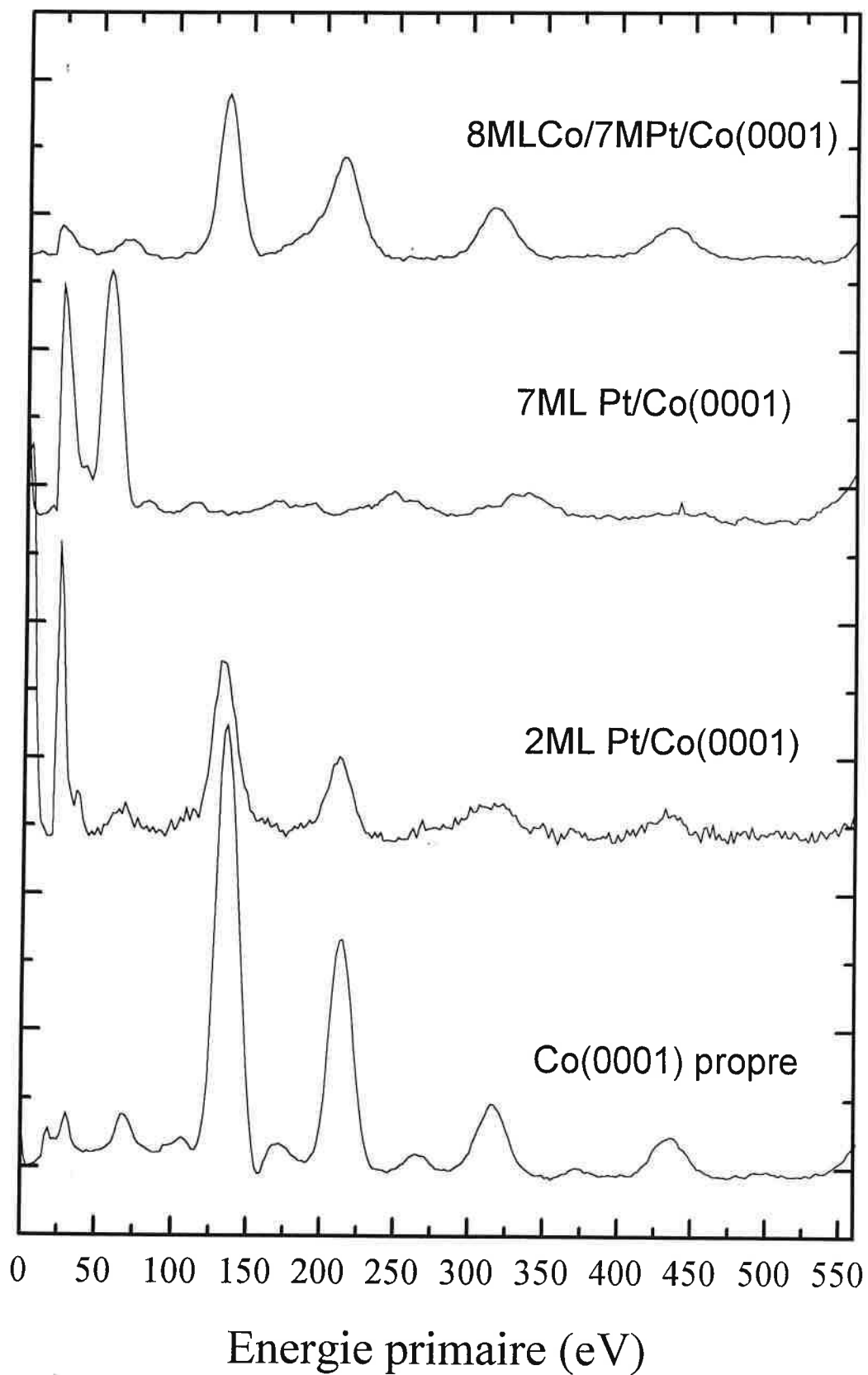
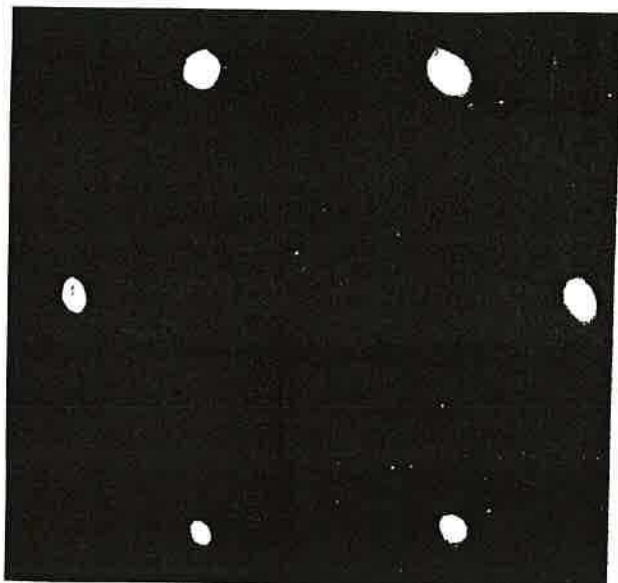
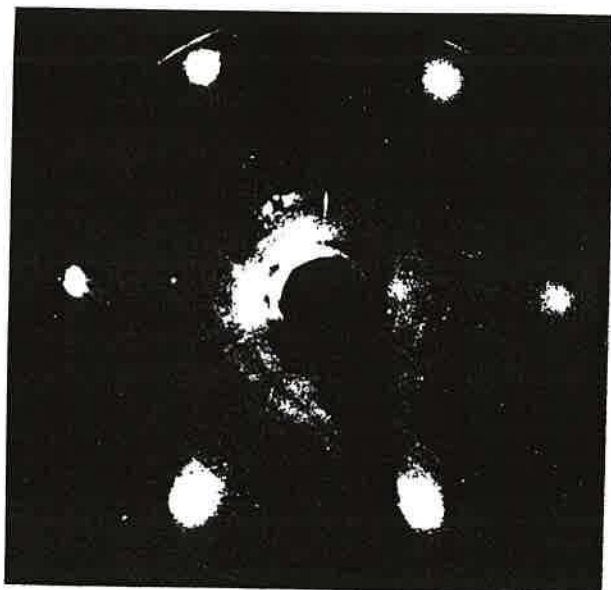


Figure VI.3.3-3

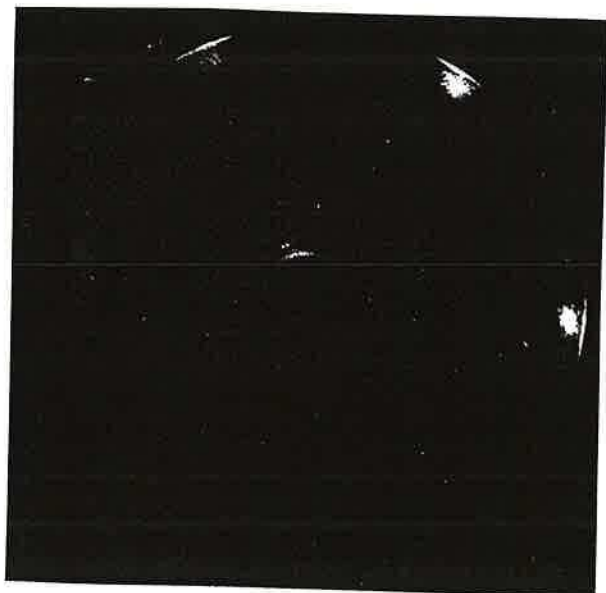
Evolution des diagrammes de
diffraction lors de la réalisation d'un
sandwich
Co(8ML)/Pt(6ML)/Co(0001) à
température ambiante.



Co(0001) à 70eV



+6ML Pt à 69eV



+8ML Co à 65eV

Selon cette orientation, l'élaboration d'un superréseau est possible à température ambiante. Cependant la détérioration progressive des diagrammes ne garantit pas qu'un nombre infini de périodes puisse être construit. Un tel comportement lors de l'élaboration d'un superréseau selon cette orientation pourrait expliquer l'observation de structures colonnaires (Cf. Chapitre II). Il est probable que le maintien du substrat à des températures très modérées (50 à 100°C) ait un effet bénéfique.

VI.3.4. Conclusion sur les sandwiches

Selon les deux orientations que nous venons de considérer les résultats pour les sandwiches Co/Pt/Co montrent qu'il est parfaitement possible de réaliser des superréseaux à caractère hcp. Le cobalt sus-jacent semble bien s'accommoder de la présence du platine tout en conservant la symétrie initiale.

De tels superréseaux hcp n'ont pas été, à ce jour, réalisés. Il serait intéressant de comparer leurs propriétés à celles de superréseaux fcc. En effet, dans le cas hcp, nous avons affaire à de très fortes dilatations ou contractions de réseau. Le volume atomique est une notion essentielle du magnétisme.

Références du chapitre VI

- [1] S.Tougaard et B.Jorgensen, *Surf. Sci.* **143**, p482 (1984)
- [2] S.Tougaard, H.S.Hansen et M.Neumann, *Surf. Sci.* **244**, p.125 (1991)
- [3] C.Boeglin, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg1, (1990)
- [4] M.C.Desjonquères et F.Cyrot-Lackmann, *Solid State Commun.* **18** (1976) 1127
- [5] A.Rosengren et B.Johansson, *Phys. Rev.* **B22** , p.3706 (1980)
- [6] G.Apai, R.C.Baetzold, E.Shustorovitch et R.Jaeger, *Surface. Sci.* **116** (1982) L191
- [7] H.Over, G.Kleinle, G.Ertl, W.Moritz, K.-H. Ernst, H.Wohlgemuth, K.Christmann et E.Schwarz, *Surf. Sci.* **254** (1991) L469-L474
- [8] D.Raiser, travaux en cours
- [9] P.C.Stair, T.J.Kaminska, L.L.Kesmodel et G.A.Somorjai, *Phys. Rev. B* **11**, p.623 (1975)
- [10] J. de la Figuera, J.E.Prieto, C.Orcal et R.Miranda, *Phys. Rev B* **47**, (1993) sous presse
- [11] W.Weber, D.A.Wesner, D.Hartmann, U.A.Effner et G.Güntherodt, *J.Mag. Mag. Mat* **121**, p.156 (1993)
- [12] C.Wehenkel et Gauthé, *Phys. Stat. Sol (b)* **64**, p.515 (1974)
- [13] D.L.Misell et A.J.Atkins, *Phil. Mag.* **27**,p.95 (1973)
- [14] E.A.Bakulin, M.M.Bredov et V.A.Vasil'ev, *Sov. Phys.-Solid State* **13**, p.3114, (1972)
- [15] Robins et Swan, *Proc. Phys. Soc.* **76**, p.857 (1960)
- [16] Trebbia, Thèse de spécialité, Orsay (1973)
- [17] H.Papp, *Phys. Chem.* **86**, p.555 (1982)
- [18] A.Bensaoula, J.Y.Veuillen, T.A.Nguyen Tan, J.Derrien et M.De Crescenzi, *Surf. Sci.* **241**, p.425 (1991)
- [19] G.Lindauer, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1978)
- [20] H.Magnan, D.Chandesris, B.Vilette, O.Heckmann et J.Lecante, *Phys. Rev. Lett.* **67**, p.859 (1991)

සමන්තපසාදනික

Chapitre VII

Conclusion

සමන්තපසාදනික

VII. Conclusion

L'ensemble de cette étude de la croissance du platine sur le cobalt monocristallin fournit des conclusions intéressantes au regard de l'objectif premier du travail.

Ces conclusions reposent sur la confrontation des résultats fournis principalement par l'analyse Auger, la photoémission et la diffraction d'électrons lents, en portant une attention particulière à l'exploitation des données, plus spécifiquement pour l'AES.

Une des questions initialement posées concernait, selon l'orientation du substrat cobalt, l'étude des conditions d'épitaxie du platine, en fonction notamment de la température, et partant, des possibilités d'élaborer des sandwichs épitaxiés et des super-réseaux Co-Pt.

A température ambiante, la tendance générale, quelle que soit l'orientation du substrat, est que la croissance est très proche d'un mode couche par couche, soulignant l'importance de l'interaction Co-Pt à l'interface, d'autant plus forte que la face est dense.

De la même façon, plus dense est la surface du substrat, meilleure est la qualité structurale du dépôt. Il est intéressant de noter que ce degré de perfection cristalline peut modifier de manière importante le libre parcours moyen des électrons émis depuis le substrat après dépôt.

La présence d'un moment magnétique sur les atomes de platine, à l'interface avec le substrat cobalt, est clairement mise en évidence par AES, dans toutes les situations, et sa valeur maximale est une constante du système. Cette signature magnétique *via* la structure fine des raies Pt_{N6VV} et Pt_{N7VV} peut être précieuse pour analyser les processus d'interdiffusion.

La mise en ordre structurale des dépôts par recuit à 300-350°C est une règle générale, et s'accompagne d'un processus d'interdiffusion limitée dont le régime dépend de l'orientation du substrat, à la même température.

De façon complémentaire, il ressort de ce travail qu'une interdiffusion même limitée entre le platine et le cobalt renforce les propriétés magnétiques, confirmant les résultats obtenus sur les super-réseaux. Par extension, le caractère "diffus" d'édifices Co-Pt initiés par la croissance en îlots du platine sur la Co(0001) pourrait expliquer les meilleures propriétés magnétiques (anisotropie perpendiculaire) mesurées sur des super-réseaux d'orientation (111) et sur les alliages fabriqués par MBE.

Notons encore que la densité de la face considérée du substrat influe sur le comportement de l'interface Pt/Co au regard de la diffusion dans cette gamme de température ($<400^{\circ}\text{C}$). On observe en effet, pour des dépôts minces, une inversion de ségrégation entre les faces les plus denses et la face la plus ouverte. Ce résultat est en accord avec les conclusions des études menées sur des alliages Pt-Ni et Pt-Co.

Enfin, l'étude de quelques édifices de type sandwich confirme qu'il est possible de réaliser, à des températures légèrement supérieures à l'ambiante et selon les orientations les plus denses, des super-réseaux Co-Pt hcp, dont les caractéristiques structurales pourraient induire des propriétés magnétiques intéressantes.

Outre la perspective offerte par la réalisation de tels super-réseaux, différentes questions restent posées qui déterminent les prolongements à court terme envisagés pour de travail :

1. Du point de vue magnétique, il ressort clairement que le système cobalt-platine est un très bon candidat pour des études de dichroïsme magnétique en absorption et en photoémission au LURE.

2. Sur le plan structural, c'est la structure des dépôts sur la face dense Co(0001) qui constitue l'objet d'étude le plus motivant, tant en LEED quantitatif, que pour l'étude par STM des premiers stades de la croissance à température ambiante. Dans les différentes situations de sandwiches, des études en SEXAFS devraient confirmer le gain d'ordre structural dans la couche de platine.
